Reaktionen von Cyclohexenylcarbenen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Rainer Begrich
aus Idstein/Taunus

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Reaktionen von Cyclohexenylcarbenen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Rainer Begrich
aus Idstein/Taunus

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 28.10.1969
Tag der mündlichen Prüfung am 5.11.1969
Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Aufgabenstellung	1
2	Einleitung	1
3	Reaktionen des 3-Cyclohexenylcarbens	2
3.1	Zur Konformation von Cyclohexan und Cyclohexen	2
3.2	Vergleich der Reaktionen des Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und 3-Cyclohexenylcarbens	6
4	Zur α-Eliminierung bei Chlormethylcyclohexan und 3-Chlormethylcyclohexen	10
5	Versuche im Δ^4-Tetrahydrophthalylsystem	12
5.1	Ziel der Untersuchungen, Diskussion einiger Wege	12
5.2	Synthese des cis- und trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins	15
5.2.1	Das cis-System	15
5.2.2	Das trans-System	18
5.3	Darstellung und Umsetzung der Diazoverbindungen	20
5.3.1	Darstellung der Amide	20
5.3.2	Versuche zur Nitrosierung	20
5.3.3	Zersetzung der N-Nitrosamide	22
5.4	Diskussion der Ergebnisse	26
6	Zusammenfassung	29
7	Beschreibung der Versuche	30
7.1	Vorbemerkung	30
7.2	Versuche im 3-Cyclohexenylsystem (ohne α-Eliminierung)	30
7.2.1	Ausgangsmaterialien und Vergleichssubstanzen	30
7.2.1.1	3-Cyclohexenylcarbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon	30
7.2.1.2	trans-1.2-Dibromcyclohexan	31
7.2.1.3	Cyclohexadien-1.3	31
7.2.1.4	Darstellung von Diazomethan	32
7.2.1.5	Δ^2-Norcaren (Bicyclo-[4.1.0]-hepten-2)	32

		Seite
7.2.1.6	Δ^3-Norcaren (Bicyclo-[4.1.0]-hepten-3)	33
7.2.1.7	Norcaran (Bicyclo-[4.1.0]-heptan)	33
7.2.1.8	Norbornan (Bicyclo-[2.2.1]-heptan) und Cycloheptan	33
7.2.1.9	Versuch zur Darstellung von Cycloheptadien-1.4	33
7.2.2	Erzeugung des 3-Cyclohexenylcarbens und Isolierung der Reaktionsprodukte	34
7.2.2.1	Zersetzung des Tosylhydrazons	34
7.2.2.2	Identifizierung der Reaktionsprodukte	35
7.3	Versuche zur α-Eliminierung	38
7.3.1	Ausgangsmaterialien	38
7.3.1.1	Chlormethylcyclohexan	38
7.3.1.2	Hydroxymethylcyclohexen-3	39
7.3.1.3	Chlormethylcyclohexen-3	39
7.3.1.4	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylchlorid (cis-4.5-Bis-chlormethylcyclohexen)	39
7.3.1.5	Versuche zur Cyclopropanierung von cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylchlorid	40
7.3.1.6	Darstellung von Amylnatrium	40
7.3.1.7	Darstellung von Phenylnatrium	40
7.3.2	α-Eliminierungen	41
7.3.2.1	Umsetzungen von Chlormethylcyclohexan mit Amylnatrium in Pentan	41
7.3.2.2	Umsetzung von Chlormethylcyclohexan mit Phenylnatrium in Toluol	42
7.3.2.3	Umsetzung von Chlormethylcyclohexen-3 mit Natrium in Dekalin	42
7.4	Untersuchungen im Δ^4-Tetrahydrophthalyl-system	43
7.4.1	Darstellung des cis-Δ^4-Tetrahydro-phthalylamins	43
7.4.1.1	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid	43
7.4.1.2	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureimid	43
7.4.1.3	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalamidsäure	43
7.4.1.4	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester	43

		Seite
7.4.1.5	Versuche zur Darstellung des cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureamids	44
7.4.1.5.1	Aus dem Imid	44
7.4.1.5.2	Aus der Amidsäure	44
7.4.1.5.3	Aus dem Ester	45
7.4.1.6	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol	45
7.4.1.7	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalyltosylat	46
7.4.1.8	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylazid	46
7.4.1.8.1	Orientierende Versuche	46
7.4.1.8.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung des Azids	47
7.4.1.8.3	cis-3.4.4a.5.8.8a-Hexahydrophthalazin	47
7.4.1.9	cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin	48
7.4.2	Darstellung des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins	48
7.4.2.1	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalonitril	48
7.4.2.2	Reduktionen des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalonitrils	49
7.4.2.2.1	Reduktion mit Natrium	49
7.4.2.2.2	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	50
7.4.2.2.3	Identifizierung der 3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindoline	50
7.4.2.3	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure	51
7.4.2.4	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester	52
7.4.2.5	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol	52
7.4.2.6	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalyltosylat	52
7.4.2.7	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylazid	53
7.4.2.8	trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin	53
7.4.3	Darstellung der Amide	53
7.4.3.1	Versuche zur Darstellung der Harnstoffe	53
7.4.3.1.1	Darstellung nach [81, 83]	53
7.4.3.1.2	Darstellung nach [82]	53
7.4.3.2	Bis-benzamide der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine	54
7.4.3.3	Bis-tosylamide der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine	54

		Seite
7.4.3.4	Bis-urethane der Δ^4-Tetrahydro-phthalylamine	54
7.4.4	Versuche zur Nitrosierung der Amide	55
7.4.4.1	Nitrosierung des trans-Δ^4-Tetrahydro-phthalyl-bis-benzamids	55
7.4.4.2	Nitrosierung des trans-Δ^4-Tetrahydro-bis-tosylamids	56
7.4.4.3	Nitrosierung des trans-Δ^4-Tetrahydro-phthalyl-bis-urethans	57
7.4.4.4	Nitrosierung des cis-Δ^4-Tetrahydro-phthalyl-bis-urethans	57
7.4.5	Zersetzungen der Bis-nitrosamide und Untersuchungen der Reaktionsprodukte	58
7.4.6	Darstellung von Vergleichssubstanzen	59
7.4.6.1	2-Methyl-biyclo-[4.1.0]-heptan	59
7.4.6.2	Tricyclo-[5.1.0.$0^{2.4}$]-octan	59
7.5	Zur Gaschromatographie	60
8	Literaturverzeichnis	65

MOTTO :

Manche Dinge kann man freilich nicht herausfinden - aber auch das erfährt man nicht, indem man rät und vermutet, nein, man muß auch Geduld üben und solange Experimente anstellen, bis man herausbekommt, daß man es nicht herausbekommt. Das Erfreuliche an dieser Methode ist, daß sie die Welt so interessant werden läßt. Wenn es überhaupt nichts herauszufinden gäbe, wäre es langweilig. Selbst der erfolglose Versuch, etwas herauszubekommen, ist interessant - vielleicht ebenso interessant wie das Experiment, bei dem man Erfolg hat - wenn nicht gar noch interessanter.

Mark Twain [1]

1 Aufgabenstellung

Bei den Reaktionen des Cyclohexylcarbens findet man, im Gegensatz zu denen des Cyclopentylcarbens, eine stark bevorzugte Hydridverschiebung. Die Unterschiede lassen sich mit Hilfe der Annahme erklären, daß zur γ-Einschiebung im Übergangszustand Carben-Kohlenstoff und C-H-Bindung nahezu ekliptisch angeordnet sein müssen. Im 3-Cyclohexenylcarben befindet sich durch den Einfluß der Doppelbindung die allylständuge C-H-Bindung in einer gegenüber dem Cyclohexylsystem günstigeren Position für den Übergangszustand. Daher sollte eine γ-Einschiebung bevorzugt in diese Bindungen erfolgen. Dies nachzuprüfen war Ziel der vorliegenden Arbeit. Anschließend sollte diese Reaktion zur Synthese von cis- und trans-Tricyclo-$[5.1.0.0^{2.4}]$-octen-5 verwendet werden.

2 Einleitung

Carbene werden, wie auch Carboniumionen, Carbanionen und Radikale als meist kurzlebige und energiereiche Zwischenstufe bei bestimmten Reaktionen der organischen Chemie beobachtet. Sie sind elektrisch neutrale Moleküle, die ein Kohlenstoffatom enthalten, das ein Elektronensextett trägt. Sie können in zwei verschiedenen Formen auftreten (Singulett- und Triplettcarben), die sich durch die Spinrichtung der beiden freien Elektronen, und damit im Energieinhalt und in ihrer Komformation, unterscheiden.

Über die Entstehung, die Reaktionen und die Eigenschaften der Carbene berichtet, neben einigen älteren Veröffentlichungen [2 - 4], eine vor kurzem erschienene Monographie [10]. Daneben wird das gleiche Thema in einigen Diplomarbeiten (z.B. [11 - 14]) und Dissertationen (z.B. [15 - 20]) ausführlich behandelt, sodaß auf eine Erörterung an dieser Stelle verzichtet werden kann.

3 Reaktionen des 3-Cyclohexenylcarbens

3.1 Zur Konformation von Cyclohexan und Cyclohexen

Kirmse und Wächtershäuser [14, 15, 21] haben sterische Effekte für die unterschiedliche Konkurrenz der ß-Hydridverschiebung und der γ-Einschiebung beim Cyclohexylcarben und Cyclopentylcarben verantwortlich gemacht.

Cyclopentan ist ein fast ebener Fünfring [22], in dem alle C-H-Bindungen ekliptisch zueinander stehen müssen. Ebenso steht ein Substituent ekliptisch zur benachbarten C-H-Bindung. Im Gegensatz hierzu können die Wasserstoffatome bzw. die Substituenten im Cyclohexan einander ausweichen, indem der Ring gefaltet wird und sie so auf Lücke (staggered) stehen. Dies ist zum Teil auch beim Cyclohexen möglich.

Für das Cyclohexan wurde schon 1890 von Sachse [23, 24] gezeigt, daß das Ringgerüst dieser Verbindung nicht eben sein kann. Mit den tetraedrischen Valenzwinkeln des Kohlenstoffs lassen sich nach klassischen Vorstellungen "spannungsfreie" Molekelformen konstruieren, nämlich die sogenannte Sessel- und die Wannenform. Es wurde weiterhin aus den IR-, Raman- und Elektronenbeugungsspektren hergeleitet, daß bei Zimmertemperatur ausschließlich und bei erhöhter Temperatur überwiegend die Sesselform vorliegt. Hassel [25] und Mitarbeiter konnten mit Hilfe von Elektronenbeugungs-Untersuchungen nachweisen, daß bei Monosubstitutionsprodukten des Cyclohexans stets diejenige Form, bei der der Substituent in äquatorialer Stellung steht, am stabilsten ist und experimentell als weit überwiegend nachgewiesen werden kann [26]. Auch im Cyclohexen dürfte ein Substituent im allgemeinen eine äquatoriale Position einnehmen.

Es wurde angenommen, daß die C-C-C-Bindungswinkel im Cyclohexan dem idealen Werte 109,47 ° des Kohlenstoffs

im Diamanten entsprächen [27, 28], und man entnahm auch dem Diamanten die C-C-Bindungslänge: 1,544 Å. Neuere Messungen an Kohlenwasserstoffen haben jedoch eine kürzere Bindungslänge ergeben: 1,533 ± 0,003 Å [29, 30]. Ebenso ist der Valenzwinkel C-C(XY)-C abhängig von der Natur von X und Y. Der theoretische Wert von 109,47 ° ist nur gültig, wenn X = Y = C ist. Elektronenbeugungsmessungen ergaben bei Alkanen für tertiäre Kohlenstoffatome 111 °, für sekundäre C-Atome wurde für diesen Winkel 112,4 ° gemessen [31, 32, 33].

Bucourt und Haunaut [34] haben mit diesen Werten die Konformationen des Cyclohexans und einiger anderer cyclischer Kohlenwasserstoffe neu berechnet. Die von ihnen gefundenen Werte für die Bindungswinkel und die Diederwinkel seien den früheren [27, 28] gegenübergestellt (Fig. 1 und 2, Seite 4).

Hier bedeuten die Zahlen an den Ecken der Sechsecke die Größe des C-C-C-Valenzwinkels, die Zahlen innen an den Bindungen geben die Größe des Diederwinkels dreier aufeinander folgender C-C-Bindungen an. (Eine genaue Definition der Diederwinkel und ihrer Vorzeichen findet sich in [35].) Die Energien E setzen sich bei den klassischen Formen (Fig. 1) aus der Baeyer- und der Pitzerspannung $E_B + E_P$ zusammen. Bei den Werten für E in Fig. 2 wurde außerdem die van der Waals'sche Wechselwirkungsenergie E_{VW} berücksichtigt. Die von den oben zitierten Valenzwinkeln abweichenden Werte wurden mit Hilfe der Vektor-Analyse unter der Bedingung errechnet, die Gesamtenergie der Modelle müsse minimal sein. Die Bindungslänge wurde mit 1,533 ± 0,003 Å konstant gehalten, da eine Winkeldeformation weniger Energie erfordert als eine Änderung der Bindungslänge. Aus diesen Berechnungen folgt, daß das Molekül des Cyclohexans flacher ist, als bisher angenommen wurde.

Ähnliches haben auch die Berechnungen von Bucourt und Hainaut [34] auch für das Molekül des Cyclohexens ergeben. (Fig. 3 und 4, Seite 4).

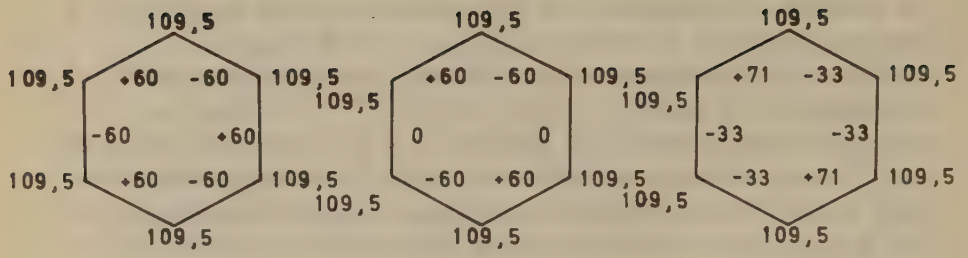


Fig. 1, nach [27, 28] (klassisch)

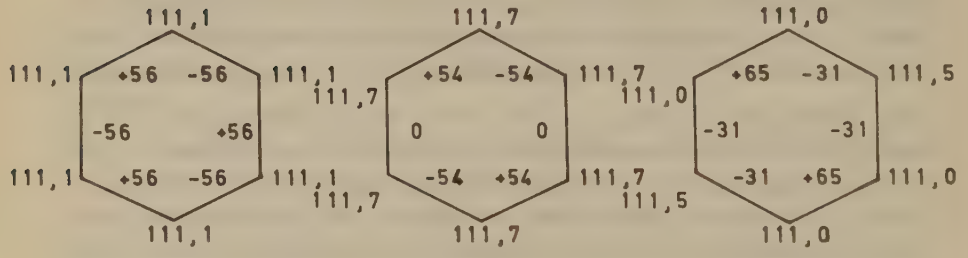


Fig. 2, nach [34] (Bucourt und Hainaut)

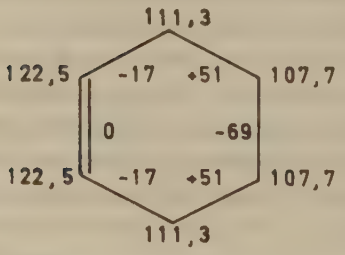


Fig. 3 nach [36, 37] (klassisch)

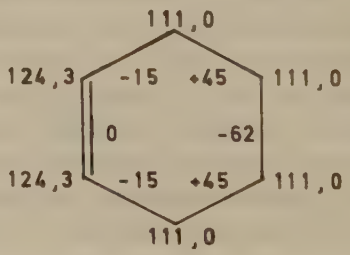


Fig. 4 nach [34] (Bucourt und Hainaut)

In beiden Fällen ist jeweils nur die "Halbsessel"-Form des Cyclohexens dargestellt. Die Zahlen bedeuten dasselbe wie in Fig. 1 und 2. Die Bindungslänge C=C wurde mit 1,331 ± 0,003 Å [38], die Länge der Einfachbindung (C=)C-C mit 1,505 ± 0,003 Å [38] und der Winkel C=C-C mit 124,3 ± 0,3 ° [34, 39] in den Berechnungen von Bucourt und Hainaut [34] konstant gehalten.

Die vier Valenzen der gesättigten Kohlenstoffe sind also im gesättigten und ungesättigten Ring nicht mehr in der idealen Tetraederform angeordnet. Die Deformation dieser Tetraeder ist jedoch recht gering. Man kann daher annehmen, daß die im vorliegenden Fall interessierenden Diederwinkel Substituent - Ring-C - Ring-C - Wasserstoff die gleiche Größenordnung haben wie die entsprechenden Diederwinkel im Ring. Zwar ändert der Ersatz eines Wasserstoffatoms am Ring durch den Substituenten (hier -C(H):) auch die Form des Valenztetraeders gegenüber den oben angegebenen Werten, jedoch darf auch diese Abweichung - da sie nur 1 - 2 ° betragen würde, vgl [34] - hier vernachlässigt werden.

Es können also für die interessierenden Dieder die folgenden Winkel angenommen werden:

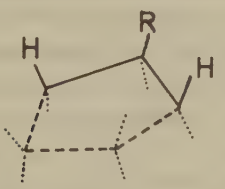


Fig. 5
Cyclopentanderivat
Diederwinkel: 0 °

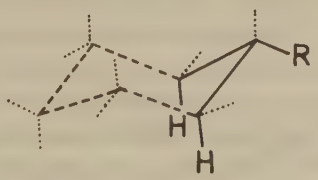


Fig. 6
Cyclohexanderivat
Diederwinkel ca. 60 °

Beim Cyclohexen sind die Diederwinkel nach den beiden Ringseiten vom Substituenten aus gesehen verschieden:

Fig. 7a
Diederwinkel ca. 45 °

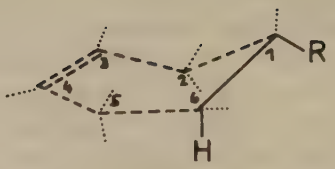


Fig. 7b
Diederwinkel ca. 60 °

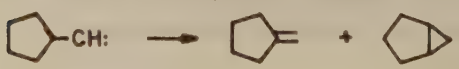
In den Fig. 5 bis 7 bilden die ausgezogenen Linien die betrachteten Dieder. Das Carben kann sich nur in die cisständigen C-H-Bindungen einschieben, nur die hierzu gehörigen Wasserstoffatome sind eingezeichnet.

3.2 Vergleich der Reaktionen des Cyclopentyl-, des Cyclohexyl- und des 3-Cyclohexenylcarbens

Alkylcarbene liefern unter Verschiebung von ß-Wasserstoff Olefine und unter Einschiebung in γ-C-H-Bindungen Cyclopropanderivate [40 bis 46]. Wird die Konformation eines Substituenten am Carbenkohlenstoff festgehalten - z.B. wenn es sich um ein einem Ring angehörendes C-Atom handelt - so können besondere Effekte gegenüber normalen Alkylcarbenen auftreten. Bei kleineren Ringen sind Umlagerungen und Fragmentierungen beobachtet worden [13, 47, 48]. Umlagerungen treten auch bei Spirocarbenen des Typs:

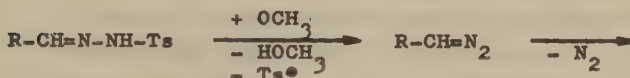
auf [13, 49]. Hierfür ist die besonders günstige Lage des Dreirings zum Carbenkohlenstoff verantwortlich zu machen.

Das Cyclopentylcarben bildet 73 % Bicyclo-[3.1.0]-hexan neben 27 % Methylencyclopentan [14, 15, 21]:



Im Gegensatz dazu findet man beim Cyclohexylcarben 92 % Methylencyclohexan und nur 8 % Norcaran [14, 15, 21]:

Die Carbene wurden unter vergleichbaren Bedingungen erzeugt (Reaktion nach Bamford - Stevens [50]):



(Ts = p-CH_3-C_6H_4-SO_2- ; $Ts^{\bullet}$ = p-Toluolsulfinat; Lösungsmittel: siedendes Diglyme - ca. 160 °C -). Unter den gleichen Bedingungen wurde auch das Cyclohexenylcarben dieser Arbeit erzeugt.

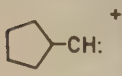
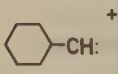
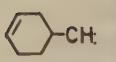
Die unterschiedliche Konkurrenz Cyclopropan - Olefinbildung läßt sich wie folgt aus den Konformationen der Moleküle herleiten:

In einem Cyclopropanderivat stehen zwangsläufig alle C-H-Bindungen ekliptisch zueinander. Um diese Konformation zu erreichen, muß dem Molekül relativ viel Energie zugeführt werden. Sind nun einige oder alle Atome, die den Dreiring bilden sollen, bereits vor der Reaktion in einer hierfür günstigen Position, wie es im Cyclopentylcarben der Fall ist, so wird sich, wie es auch das Ergebnis der Reaktion dieses Carbens zeigt, besonders leicht der Cyclopropanring bilden. Das Entgegengesetzte ist beim Cyclohexylcarben der Fall: Hier muß im Übergangszustand erst die zur γ-Einschiebung günstige Konformation gebildet werden. Auch unterschiedliche Ringspannung bei Methylencyclopentan und Methylencyclohexan darf nicht außer Acht gelassen werden.

Das Cyclohexenylcarben nimmt, wie der vorhergehende Abschnitt gezeigt hat, eine Mittelstellung ein. Die zum Carben cisständige, zur Doppelbindung allylständige C-H-Bindung wird durch die Starrheit der Doppelbindung in eine für die Ein-

schiebung günstigere Lage gezwungen. Zwar ist der Diederwinkel nur um etwa 15 ° (das entspricht einem Viertel) kleiner als der Diederwinkel im Cyclohexylcarben, die Einschiebung erfolgt jedoch - bezogen auf die Olefinbildung - acht Mal so oft. Das Cyclopentylcarben schiebt sich allerdings dreißig Mal so oft ein. In die C(-5)-H-Bindung schiebt sich das 3-Cyclohexenylcarben doppelt so häufig wie das Cyclohexylcarben ein. Dies mag daher rühren, daß die Konformation dieses Kohlenstoffatoms zwar der eines C-Atoms im Cyclohexan ähnelt, ihm aber doch nicht exakt entspricht.

Die genauen Werte enthält Tabelle I:

Carben	Olefin (rel.%)	γ-Einsch. (rel.%)	Q_{ex}	Q_{korr}	Q'_{korr}	Diederwinkel (ca.)
	(27,5)	(72,5)	2,640	1,320	30	0 °
	(92)	(8)	0,087	0,044	1	60 °
	(65)	(24)	0,343	0,343	8	45 °
	‡ (5)	(6)	0,086	0,086	2	60 °

+ nach [14, 15, 21]

‡ Dies Isomere ist wahrscheinlich durch Umlagerung entstanden. Ein exakter Strukturbeweis wird nicht geführt. Im Folgenden, auch bei der Berechnung der Q-Werte, wird stets die Summe der Olefine betrachtet.

Die Konkurrenzkonstanten Q_{ex} sind das experimentelle Verhältnis Cyclopropanbildung/Olefinbildung (γ-Einschiebung/ß-Hydridverschiebung). Diese Werte müssen, um vergleichbar zu sein, statistisch korrigiert werden. Dies geschieht durch Division durch die Zahl der gleichwertigen C-H-Bindungen bei der betrachteten Reaktionsrichtung. Man erhält so die Werte Q_{korr}. Da das Carbenkohlenstoffatom nur in die cisständigen C-H-Bindungen einschieben kann, beträgt der Korrekturfaktor für die Cyclopropanbildung bei Cyclohexyl- und Cyclopentylcarben je 1/2. Beim Cyclohexenylsystem sind die beiden C-H-Bindungen, in die das Carben einschieben kann, verschieden; der Korrekturfaktor ist also 1.

Zur besseren Veranschaulichung sind in der Spalte Q'_{korr} die Korrekturkonstanten auf den Wert $Q'_{korr(Cyclohexylcarben)} = 1$ bezogen.

Kirmse, Schladtsch und Bücking [51] untersuchten die Reaktionen von γ-substituierten Alkylcarbenen. Sie stellten bei Substituenten mit negativem induktivem Effekt (Vinyl-, Benzyl-, Dimethylamino- und Methoxygruppe) eine Benachteiligung der Einschiebung in diesen Gruppen benachbarte C-H-Bindungen fest. Sie konnten keinen mesomeren Effekt feststellen.

Die Doppelbindung des 3-Cyclohexenylcarbens sollte also nach diesen Ergebnissen die Einschiebung in die allylständige C-H-Bindung erschweren und in die C(-5)-H-Bindung erleichtern. Durch die günstige sterische Anordnung der C(-3)-H-Bindung wird dieser Effekt jedoch überkompensiert.

Auch dürfte die aus einer Einschiebung in die C(-3)-H-Bindung resultierende Konjugationsmöglichkeit zwischen Dreiring und Doppelbindung kaum einen Einfluß auf die Produktverhältnisse haben, da der Energiegewinn gegenüber dem nicht konjugierten System nur gering ist.

Die Ergebnisse dieses Teils der vorliegenden Arbeit stimmen mit den von Babad et. al. publizierten [52] gut überein, die die gleiche Untersuchung - mit anderer Zielsetzung (Lösungs-

mitteleffekte) - durchführten. Ebenso werden sie durch Untersuchungen aus dem Arbeitskreis Dreiding [53] bestätigt.

4 Zur α-Eliminierung bei Chlormethylcyclohexan und 3-Chlormethylcyclohexen

Neben der im vorangegangenen Abschnitt verwendeten Bamford-Stevens-Reaktion lassen sich Carbene bzw. Carbenoide durch α-Eliminierungen aus Chloralkanen herstellen [z.B. 8, 10, 15, 46, 55]. Es ist daher interessant, ob mit dieser Methode gleiche oder ähnliche Ergebnisse bei den hier vorliegenden Systemen gefunden würden.

α-Eliminierungen verschiedener Art an Halogenalkanen führen zu Cyclopropanderivaten [8, 55] neben Olefinen. Heute formuliert man im allgemeinen die Zwischenstufe derartiger Reaktionen nicht als freie Carbene, sondern als Carben-Metall-Komplexe, "Carbenoide", die aber zu ähnlichen Reaktionsprodukten führen wie die freien Carbene. Zwischen Carbenen und Carbenoiden gibt es, je nach Art des bei der Reaktion verwendeten Metalls, fließende Übergänge [10, 55].

Setzt man primäre Alkylchloride mit Natrium um, so bewirken intermediär auftretende Natriumalkyle eine α-Eliminierung von Chlorwasserstoff an überschüssigem Alkylchlorid. Auch wenn ß-Eliminierung möglich ist, kann man mit einem hohen Anteil an α-Eliminierung rechnen [41, 42, 54, 55].

$$R\text{-}CH_2Cl + 2\ Na \longrightarrow NaCl + R\text{-}CH_2Na$$

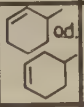
$$R\text{-}CH_2Na + R\text{-}CH_2Cl \longrightarrow R\text{-}CH_3 + R\text{-}CH\langle^{Na}_{Cl} \longrightarrow \text{Produkte}$$

Bei dieser Reaktion geht mindestens die Hälfte des eingesetzten Alkylchlorids verloren, da ja erst intermediär daraus die zur α-Eliminierung benötigte Base gebildet werden muß. Verwendet man eine andere Base, so sollte sich dieser

Verlust umgehen lassen. Es zeigt sich jedoch, daß auch bei dieser Variante der Reaktion viel reduziertes Produkt gebildet wird [15, 19, 56].

In dieser Arbeit wird die α-Eliminierung bei Chlormethylcyclohexan mit Hilfe zweier organischer Basen untersucht. Die Ergebnisse enthält die Tabelle II, zum Vergleich sind die Ergebnisse von Richey und Hill [46] und von Wächtershäuser [15] mit aufgenommen.

Tabelle II +

Ausgangsmaterial	Reaktionsbedingungen					Q_{ex}	Q_{korr}	Q'_{korr}
		rel.%	rel.%	rel.%	rel.%			
	Natrium in Cyclohexan [46]	61	36	3		0,084	0,042	1
	Natrium in Dekalin [15]	?	91,5	8,5		0,093	0,046	1
	Amylnatrium in Pentan	87	10	3		0,350	0,175	4
	Phenylnatrium in Toluol	> 99	< 1			-	-	-
		 od.						
	Natrium in Dekalin	88	6	3	3	0,50 0,50	0,50 0,50	10 10

+ Erklärung der Abkürzungen siehe Text zu Tabelle I, Seite 8

Wie die Tabelle zeigt, wird zwar bei der Reaktion mit Amylnatrium das Verhältnis γ-Einschiebung/Olefinbildung zugunsten der γ-Einschiebung beeinflußt, gleichzeitig nimmt jedoch die Menge an Reduktionsprodukt stark zu.

Die Umsetzung von 3-Chlormethylcyclohexen mit Natrium in Dekalin brachte - im Gegensatz zur Pyrolyse der Diazoverbindung (Bamford-Stevens-Reaktion, Abschnitt 3) ein günstigeres Verhältnis γ-Einschiebung/Olefinbildung. Die beiden Einschiebungsprodukte werden in gleicher Menge gefunden, ein Einfluß der Konformation scheint hier nicht bemerkbar zu sein. Dagegen fand Wächtershäuser [15] bei der α-Eliminierung von Chlormethylcyclohexan und -pentan eine ähnliche Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten von der Konformation wie bei der Bamford-Stevens-Reaktion.

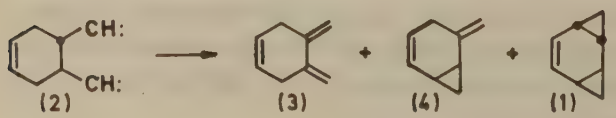
Diese Reaktionen sollten als Modelle für die Cyclopropanbildung (durch α-Eliminierung) bei 1.2-Dichlormethyl-cyclohexen-4 und 3.4-Dichlormethyl-bicyclo-[4.1.0]-heptan in präparativem Maßstab dienen. Wie sich zeigte, ist die α-Eliminierung hierfür ungeeignet, weil zu viel Substanz zum Reduktionsprodukt und Olefin abreagieren.

5 Versuche im Δ^4-Tetrahydrophthlylsystem

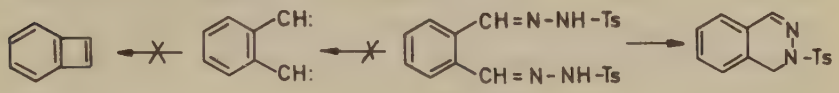
5.1 Ziel der Untersuchungen, Diskussion einiger Wege

Roth und Peltzer [57, 58] haben bei der Photolyse von Cycloocta-1.3.6-trien neben anderen Verbindungen das trans-Tricyclo-[5.1.0.$0^{2.4}$]-octen-5 (1) erhalten:

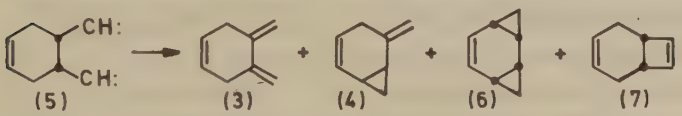
Die gleiche Verbindung sollte auch über das Carben (2) zugänglich sein:



Hier soll ausdrücklich darauf verwiesen werden, daß die Formulierung von (2) bzw. (5), hier und später, eine starke Vereinfachung ist. Denn es ist - unabhängig von der Darstellungsmethode - nicht erwiesen, daß die beiden reaktiven Gruppen gleichzeitig das Carben liefern. Es sollten aber die beiden nacheinander gebildeten Carbene unabhängig voneinander reagieren, sieht man davon ab, daß zunächst gebildetes Carben eventuell nicht nur in eine C-H-Bindung am Cyclohexenring einschieben oder eine ß-Hydridverschiebung erleiden kann, sondern möglicherweise mit geeigneten Atomen in der Vorstufe der zweiten Carbengruppe reagiert. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion [59]:

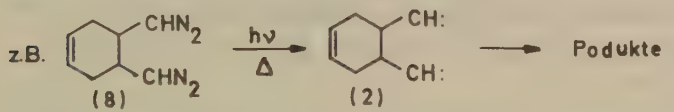


Über das cis-Carben (5) sollte sich in analoger Weise das cis-Tricyclo-$[5.1.0.0^{2,4}]$-octen-5 (6) darstellen lassen:



Das Bicyclo-$[4.2.0]$-octa-3.7-dien (7) sollte, falls überhaupt, nur in der cis-Reihe auftreten, die Bildung des entsprechenden trans-Isomeren aus dem trans-Carben (2) ist wegen der zu erwartenden Ringspannung unwahrscheinlich.

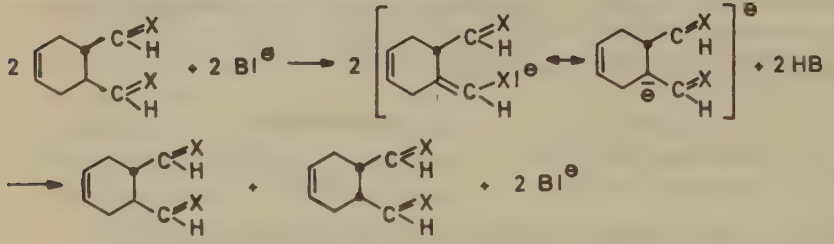
Wie Abschnitt 4 gezeigt hat, war der Weg über eine α-Eliminierung aus dem Δ^4-Tetrahydrophthalylchlorid (= 1.2-Dichlormethylcyclohexen-3) nicht gangbar. Daher muß das Carben (2) bzw. (5) über die Diazoverbindung hergestellt werden:



Wie sich später zeigen wird, ist eine Isolierung der Diazoverbindung (8) bzw. (9) und ihre anschließende Umsetzung

oder Belichtung nicht möglich. Es bleibt also nur die Pyrolyse der Diazoverbindung, die dazu ja nicht in Substanz hergestellt werden muß, sondern intermediär aus Vorstufen gebildet werden kann.

Als Vorstufe kommt das für die Bamford-Stevens-Reaktion verwendete Aldehydderivat nicht in Frage - trotz der guten in Abschnitt 3 beschriebenen Ergebnisse. Aldehyde können als Carbonylverbindungen enolisieren (z.B. [60, 61]), ebenso ihre Derivate, z.B. die Tosylhydrazone:

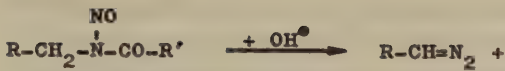


X ≙ O; ≙ N-NH-SO_2-p-C_6H_4-CH_3

Mit dieser Reaktion ist unter den stark basischen Bedingungen der Bamford-Stevens-Reaktion zumindest zu rechnen, d.h. die Stereochemie der Reaktionsprodukte ist nicht mehr eindeutig durch die der Ausgangsmaterialien festgelegt. Beim 3-Cyclohexenylcarben (Abschnitt 3) sind diese Überlegungen gegenstandslos, da eine eventuelle Enolisierung keinen Einfluß auf die Produkte der nachfolgenden Reaktion haben kann. Hätte man jedoch hier die - möglichen - optischen Isomeren eingesetzt, so wäre Racemisierung zu erwarten gewesen.

Nun war es aber gerade von Interesse, die Verbindung (1) und ihr cis-Isomeres (6) auf getrennten Wegen, und damit stereochemisch eindeutig, darzustellen, die Vorstufe durfte daher keine Möglichkeit zur Isomerisierung haben. Daher konnte die Reaktion nach Bamford-Stevens nicht verwendet werden.

Diazoverbindungen kann man weiterhin aus N-Nitrosoamiden herstellen:



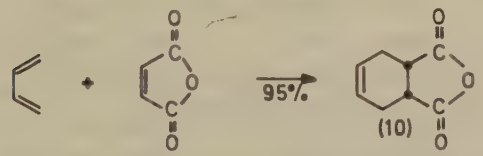
Dieser Weg wurde - wenn auch nicht sehr erfolgreich - beschritten. Über die Synthese der Vorstufen - der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine - und ihre Umsetzungen zu den Diazoverbindungen berichten die folgenden Abschnitte.

5.2 Synthese des cis- und trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins

Zum Δ^4-Tetrahydrophthalylsystem gibt es einen einfachen Zugang: Die Reaktion nach Diels-Alder von Butadien mit Maleinsäure- bzw. Fumarsäurederivaten. Die Reaktionen verlaufen sterisch einheitlich und eindeutig [62, 63].

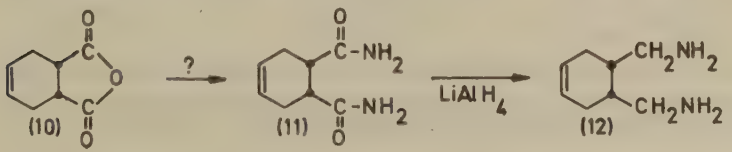
5.2.1 Das cis-System

Aus Butadien und Maleinsäureanhydrid bildet sich leicht und fast quantitativ cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (10) [64, 65]:

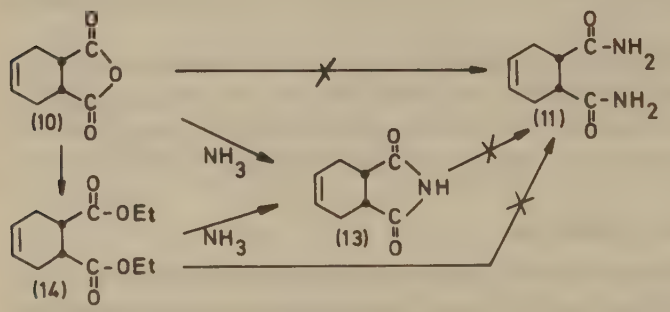


Dabei ist die bequemste Labormethode die von Cope und Herrick [65]: Maleinsäureanhydrid wird in siedendem Benzol gelöst und die Lösung mit Butadien gesättigt.

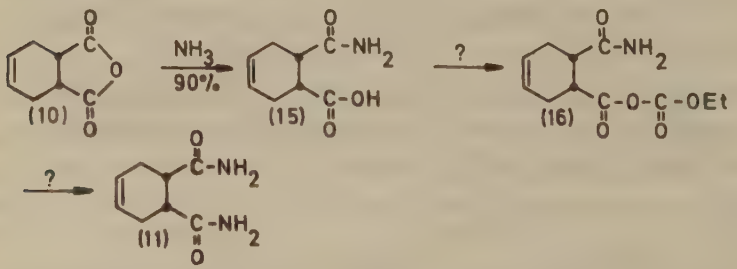
Der einfachste Weg, um aus dem Anhydrid (10) das Diamin (12) zu machen, scheint auf den ersten Blick die Reduktion des Diamids (11) mit $LiAlH_4$ zu sein:



Das Diamid (11) läßt sich jedoch nicht herstellen. Eine Reaktion analog [66] (Bildung des Δ^1-Tetrahydrophthalamids aus dem Δ^1-Anhydrid) versagte - es wurde nur das Imid (13) gebildet. Außerdem gelang es weder, das Imid (13) - das leicht aus dem Anhydrid (10) mit Ammoniak entsteht [67] - mit Ammoniak aufzuspalten, noch konnte der Ester (14) in flüssigem Ammoniak (sauer: Zugabe von NH_4Cl; basisch: Zugabe von $NaNH_2$) zum Diamid "verseift" werden. Stets bildete sich das Imid:

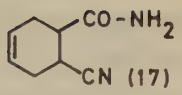


Eine schonende Methode, ein Amid darzustellen, wurde von Wieland, Boissonnas und Vaughan (z.B. [68, 69]) zur Peptidsynthese über gemischte Kohlensäureanhydride entwickelt. Verwendet man Ammoniak statt des Aminosäurederivats, so erhält man unsubstituierte Amide (z.B. [19, 56, 69, 70]). Nach dem Schema:

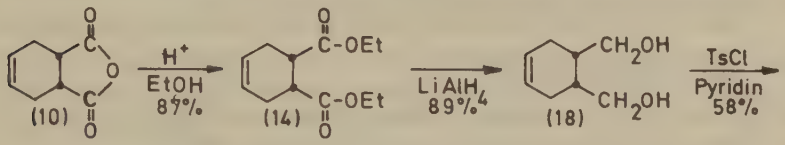


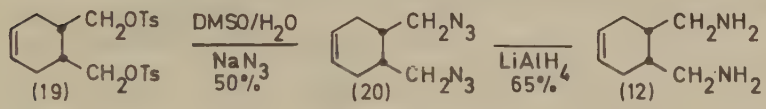
sollte das Diamid über die Amidsäure (15) [71] und das

gemischte Anhydrid (16) zu erwarten sein. Statt dessen wird nur (17) isoliert, und dies nur in einem Ansatz, der nicht reproduzierbar war.



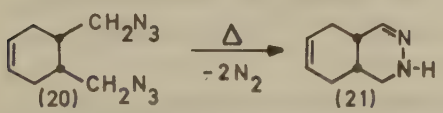
Auf anderem Wege ist das Diamin (12) jedoch zugänglich:





Das Diol (18) hätte auch direkt aus dem Anhydrid (10) hergestellt werden können [72] - dabei besteht jedoch nach [73] die Gefahr, daß neben dem Diol das Hexahydrophthalan gebildet wird. Diese Nebenreaktion ist bei der Reduktion des Esters (14) nicht möglich. Auf die übliche Weise - mit p-Toluolsulfonylchlorid in trockenem Pyridin - wird das Ditosylat (19) hergestellt.

Das Diazid (20) ist sehr empfindlich. Wurde nach den üblichen Methoden versucht, das Ditosylat (19) mit NaN_3 in Aceton/H_2O, DMFA/H_2O oder Carbitol/H_2O (nach [75, 76, 77]) unter vielstündigem Erhitzen umzusetzen, so wurden nur geringe Mengen (20) erhalten. Erst Umsetzung in DMSO/H_2O bei ca. 100 °C und für nur zwei Stunden lieferte im Vergleich gute Ausbeuten. Durch Erhitzen (auch bei der Darstellung, oder dem Versuch zu destillieren) entsteht nach:



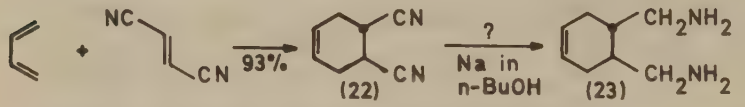
das cis-3.4.4a.5.8.8a-Hexahydrophthalazin (21). (In der trans-Reihe wurde das analoge Isomere nicht beobachtet.)

Dagegen ist (20) im Kühlschrank ohne merkbare Veränderung haltbar.

Das Diazid (20) läßt sich bequem - wenn auch nicht in guter Ausbeute - mit $LiAlH_4$ zum Diamin (12) reduzieren (analog [78]). Die Gesamtausbeute an cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin, bezogen auf eingesetztes Maleinanhydrid, beträgt 14 %.

5.2.2 Das trans-System

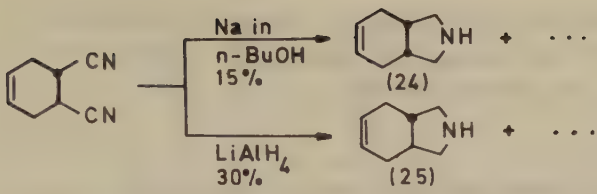
Die Darstellung des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins wurde von Yashunskii und Mitarbeitern beschrieben [79]:



Dabei läßt sich das trans-Δ^4-Tetrahydrophthalnitril (22) leicht nach [80] aus Butadien und Fumaronitril herstellen, wenn man beides in Toluol gelöst und unter Zusatz von wenig Hydrochinon im Bombenrohr erwärmt. Andernfalls erhält man nur wenig Dinitril (ca. 50 %) und viel gummiartiges Polymeres.

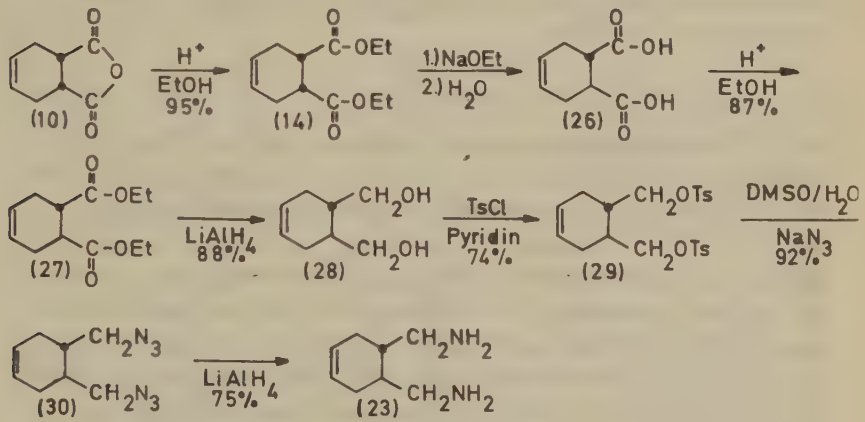
Nach Yashunskii soll sich das Dinitril (22) zum Diamin (23) mit Natrium in n-Butanol reduzieren lassen. Diese Reaktion läßt sich nicht reproduzieren. Vielmehr erhält man bei der Destillation der Reaktionsprodukte als erste Fraktion cis-3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindolin (24) in 15 % Ausbeute. Der Rest ist ein Gemisch von höhersiedenden Aminen, wie das Dünnschichtchromatogramm der Benzamide zeigt. Schmelzpunkt des Gemisches der Benzamide: 170 - 180 °C, Yashunskii gibt für das Dibenzamid von (23) einen Schmelzpunkt von 175,5 - 178,5 °C an. Das Dibenzamid des auf andere Weise hergestellten Diamins (23) schmilzt bei 220 - 225 °C (unter Sublimation).

Reduziert man dagegen das Dinitril (22) mit $LiAlH_4$, so erhält man trans-3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindolin (25) in 30 % Ausbeute und daneben ein ähnliches Gemisch höhersiedender Amine wie bei der Reduktion mit Natrium in n-Butanol.



Den Dünnschichtchromatogrammen der Benzamide der hochsiedenden Fraktionen läßt sich entnehmen, daß bei den beiden Reaktionen möglicherweise auch wenig Diamin (23) gebildet wird.

Das trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (23) wurde nun analog dem cis-Diamin (12) hergestellt:



Kocht man den cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester (14) mit Natriumäthylat in Äthanol, so lagert er sich in den thermodynamisch stabileren trans-Ester um, und nach dem Aufarbeiten mit Wasser erhält man die trans-Säure (26) in sehr guter Ausbeute. Aus ihr läßt sich - ganz analog der cis-Reihe - das trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (23) herstellen. Die Gesamtausbeute beträgt hier, wieder bezogen auf eingesetztes Maleinanhydrid, 33 %.

Zu bemerken ist nur, daß - wegen der größeren räumlichen

Entfernung zwischen den funktionellen Gruppen - die einzelnen Schritte in der trans-Reihe meist mit besserer Ausbeute als in der cis-Reihe verlaufen.

5.3 Darstellung und Umsetzung der Diazoverbindungen

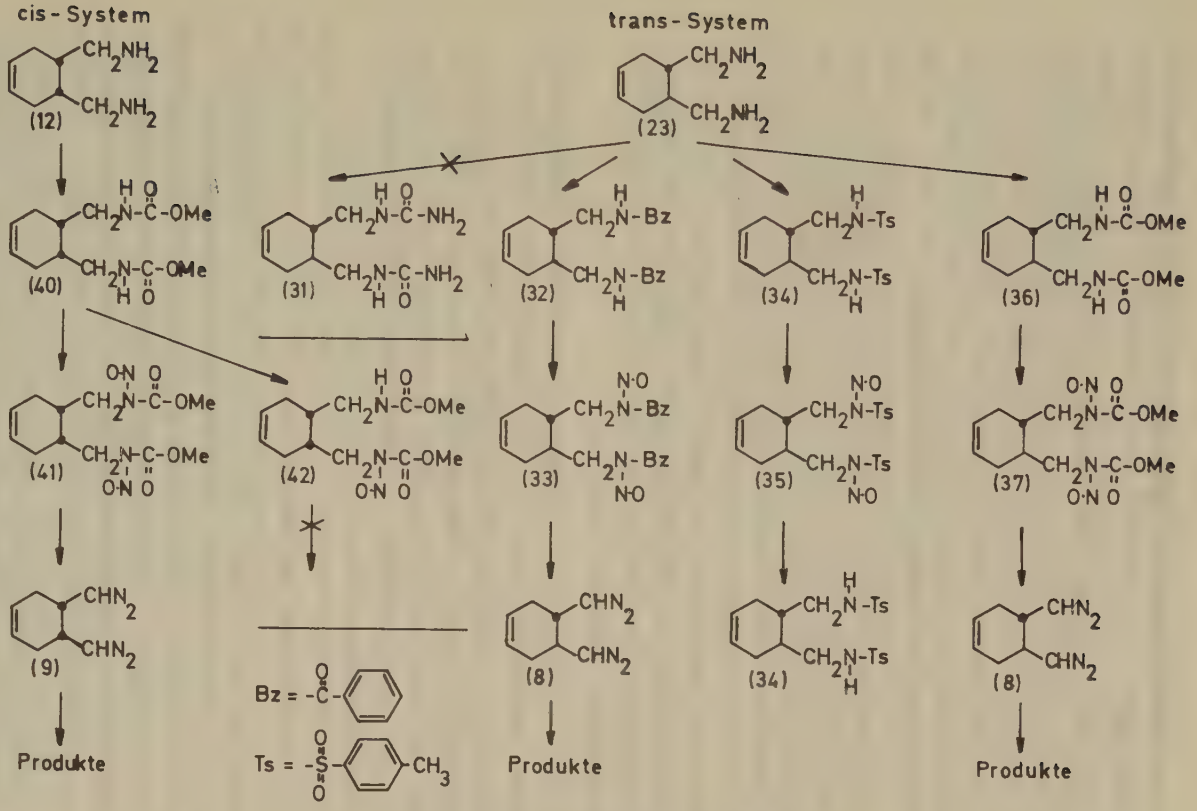
Die gebräuchlichsten Methoden, Diazoverbindungen darzustellen, sind, neben der Reaktion nach Bamford-Stevens, die Zersetzungen von N-Nitrosamiden. Als Amide kommen vor allem in Betracht: Harnstoffe, Tosylamide, Benzamide und Urethane. Wenn die Diazoverbindungen stabil genug sind, können sie als Reinsubstanzen umgesetzt werden, sonst müssen sie in situ zersetzt werden.

5.3.1 Darstellung der Amide

Das Δ^4-Tetrahydrophthalylamin - sowohl das cis- (12) als auch das trans-Isomere (23) - läßt sich nicht zum Harnstoffderivat (z.B. (31)) umsetzen. Bei allen Versuchen, etwa nach [81, 82, 83], bildete sich stets nur eine farblose Schmiere. Dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigte, daß sie aus mindestens 10 verschiedenen Substanzen besteht. Daher wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Die anderen Amide - Benzamide (32), (38), Tosylamide (34), (39) und Urethane (36), (40) - bilden sich nach den üblichen Vorschriften (z.B. [84, 85, 86]) leicht.

5.3.2 Versuche zur Nitrosierung

Alle Versuche wurden zunächst mit den trans-Amiden durchgeführt. Das trans-Dibenzamid (32) läßt sich nur schlecht nitrosieren. Als beste Methode hat sich dabei die Umsetzung nach White [87] mit N_2O_4 in Methylenchlorid erwiesen. Die Nitrosoverbindung kristallisiert nicht, eine Trennung von nicht umgesetztem Material und Mononitrosoprodukt ist nicht möglich. Beim Versuch, das Lösungsmittel abzuziehen, zersetzt



Darstellung der Diazoverbindungen

sich das zurückbleibende gelbgrüne Öl langsam unter Gasentwicklung.

Das trans-Bistosylamid (34) und das trans-Bisurethan (36) läßt sich dagegen leicht, am besten in Acetanhydrid/Eisessig mit $NaNO_2$ nitrosieren (nach [87, 88]). Die so erhaltenen Nitrosoverbindungen kristallisieren gut, sind dünnschichtchromatographisch einheitlich und lassen sich, wenn auch unter größeren Verlusten, umkristallisieren.

Im Gegensatz dazu läßt sich das cis-Bisurethan (40) nur schlecht nitrosieren. Es wird stets nur ein gelbgrünes Öl isoliert, das sich langsam unter Gasentwicklung zersetzt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt drei Substanzen, von denen eine nicht umgesetztes Ausgangsmaterial ist. Höchstwahrscheinlich liegt neben dem Bisnitrosoprodukt auch das Mononitrosoprodukt vor. Das Gemisch läßt sich nicht auf einer chromatographischen Säule trennen, da sich dabei die Nitrosoverbindungen teilweise zersetzen.

Daß sich wieder - wie schon öfter beschrieben - das cis-Produkt schlechter bildet als das entsprechende trans-Isomere, dürfte auch hier mit der räumlichen Anordnung der reagierenden Gruppen zusammenhängen. Von dieser "Regel" wurde nur eine einzige Ausnahme beobachtet, und zwar bildet sich das cis-Bisurethan in wesentlich besserer Ausbeute als das trans-Bisurethan (83 % cis gegen 48 % trans).

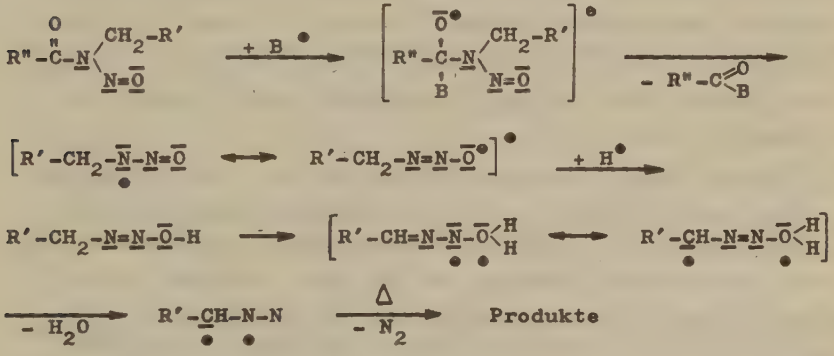
5.3.3 Zersetzungen der N-Nitrosamide

Kirmse und Horn [89] haben die Pyrolyse von Alkyldiazoverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß in einem sehr schwach "sauren" Alkohol - z.B. n-Octanol - die Diazoverbindungen unter Bildung der entsprechenden Carbene zerfallen. In stärker sauren Alkoholen überwiegt dagegen der Zerfall über Carboniumionen.

Es war nicht möglich, die Bisdiazoverbindungen (8) und (9) in Substanz oder Lösung darzustellen. Versuchte man auf die übliche Weise, die N-Nitrosamide mit Methylat in Methanol

zu zersetzen und dann schnell auszuäthern, so war die Ätherphase nur für Sekunden gelb gefärbt. Die freie Bisdiazoverbindung ist also nicht beständig. Dies wird durch andere Untersuchungen (z.B. [81, 90, 91]) bestätigt. Danach kann man bei Diazoalkanen nur dann mit einer gewissen Beständigkeit rechnen, wenn die Diazogruppen weit genug von einander entfernt sind.

Man kann aber versuchen, die N-Nitrosamide in einem wenig sauren Alkohol zu pyrolysieren. Dabei sollte die Diazoverbindung gebildet werden, die dann sofort weiterreagieren kann. Man benötigt für diese Reaktion einen Alkohol, da zunächst eine - wenn auch nur sehr geringe - Konzentration an Protonen vorhanden sein muß.



Dieser Alkohol darf jedoch, wie oben bereits gesagt, nicht zu "sauer" sein. Als Base wird am besten das durch Reaktion mit Natrium gebildete Alkoholat verwendet.

Das von Kirmse und Horn verwendete n-Octanol hat aber den Nachteil, daß es in Wasser unlöslich und in Pentan löslich ist, man also die Kohlenwasserstoffe nicht durch einfaches Ausschütteln abtrennen kann. Daher wurden die N-Nitrosoverbindungen in Carbitol/Carbitolat und Diäthylenglykol/-glykolat zersetzt. Dabei stellte sich heraus, daß das Diäthylenglykol wahrscheinlich schon zu sauer ist. Andererseits wurde gefunden, daß in Diglyme/Methanolat, wo Protonen

nur in Spuren aus Verunreinigungen vorhanden sein sollten, die Zersetzungen auch nicht so gut wie in Carbitol verlaufen.

Die Konzentration an Base hat auf die Zusammensetzung der Produkte und die Ausbeuten wie erwartet nur geringen Einfluß, wenn ein genügender Überschuß vorhanden ist.

Versuche, das trans-Bis-N-nitrosobenzamid (33) zu zersetzen, lieferten nur ca. 2 % Kohlenwasserstoffe. Aus der Zersetzung des trans-Bis-N-nitrosotosylamids (35) konnte kein Kohlenwasserstoff isoliert werden, statt dessen wurden größere Mengen Bistosylamid (34) zurückgewonnen.

Lediglich bei der Zersetzung der Bis-N-nitrosourethane konnten größere Mengen Kohlenwasserstoffe festgestellt werden (trans: maximal 28 %, cis 16 %). Davon ist wiederum der größere Teil o-Xylol. Der Rest verteilt sich auf vier größere und einige kleinere Peaks im Gaschromatogramm.

Die genauen Werte einiger Zersetzungen zeigt Tabelle III (Seite 25).

In dieser Tabelle sind die Substanzen A - E in der Reihenfolge ihrer Elution von der gaschromatographischen Säule (1G3) aufgeführt; Substanz E konnte o-Xylol zugeordnet werden, die Zuordnung der anderen ist nicht geklärt. U-% bedeutet Umsatzprozent, bezogen bei den Zersetzungen 2 - 6 auf eingesetztes trans-Bis-N-nitrosourethan, bei den Zersetzungen 1 und 7 auf trans-Dibenzamid bzw. auf cis-Bisurethan, da hier die entsprechenden Nitrosoverbindungen nicht isoliert werden konnten. R-% sind Relativprozent, bezogen auf die Summe an Kohlenwasserstoffen. Mit der Formelnummer ist das zersetzte Bis-N-nitrosamid bezeichnet: (33): trans-Bis-N-nitrosobenzamid, (37): trans-Bis-N-nitrosourethan und (41): cis-Bis-N-nitrosourethan; Lösungsmittel (LM) sind: C = Carbitol, D = Diglyme, DÄ = Diäthylenglykol; mit "Base" ist die Anfangskonzentration an Alkoholat bezeichnet.

Tabelle III

Zersetzung	Peaks A	B	C	D	E (o-Xylol)	Σ Kwst.	NO-Amid	LM	Base
No.	U-% (R-%)	U-% (R-%)	U-% (R-%)	U-% (R-%)	U-% (R-%)	U-%	Formel-nummer		mMol (ca.)
1	- -	1 (53	- -	0,3 (16)	0,6 (31)	1,9	(33)	C	20
2	4 (45)	2 (22)	- -	1 (11)	2 (22)	9	(37)	D	20
3	- -	1 (12)	- -	1 (12)	6 (75)	8	(37)	DÄ	20
4	- -	0,7 (12)	1,3 (23)	1,6 (28)	2,1 (37)	5,7	(37)	C	2
5	- -	2 (7)	- -	5 (19)	20 (74)	27	(37)	C	2o
6	- -	1,2 (4)	- -	2,9 (10)	24 (86)	28,1	(37)	C	40
7	- -	- -	- -	5 (31)	11 (69)	16	(41)	C	20

Einige der aus den Zersetzungen erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische wurden qualitativ in Pentan an einem Adams-Pt-Katalysator hydriert. Da unvollständige Hydrierung nicht auszuschließen ist, können die Chromatogramme nicht quantitativ ausgewertet werden. Von den in diesen Chromatogrammen vorhandenen hauptsächlichen Peaks wurden alle bis auf einen zugeordnet; es sind vorhanden: cis- und trans-1.2-Dimethylcyclohexan (43) und (44), 2-Methyl-bicyclo-[4.1.0]-heptan (45)

und unverändertes o-Xylol. Geringe Spuren von trans-Tricyclo-$[4.1.0.0^{2,4}]$-octan (46) konnten, ausgehend vom trans-Bis-N-nitrosourethan, gefunden werden. Bei der Zersetzung des cis-Isomeren fehlt der entsprechende cis-Tricyclus im Hydrierungsgemisch. Cyclooctan und Bicyclo-$[4.2.0]$-octan konnten nicht nachgewiesen werden.

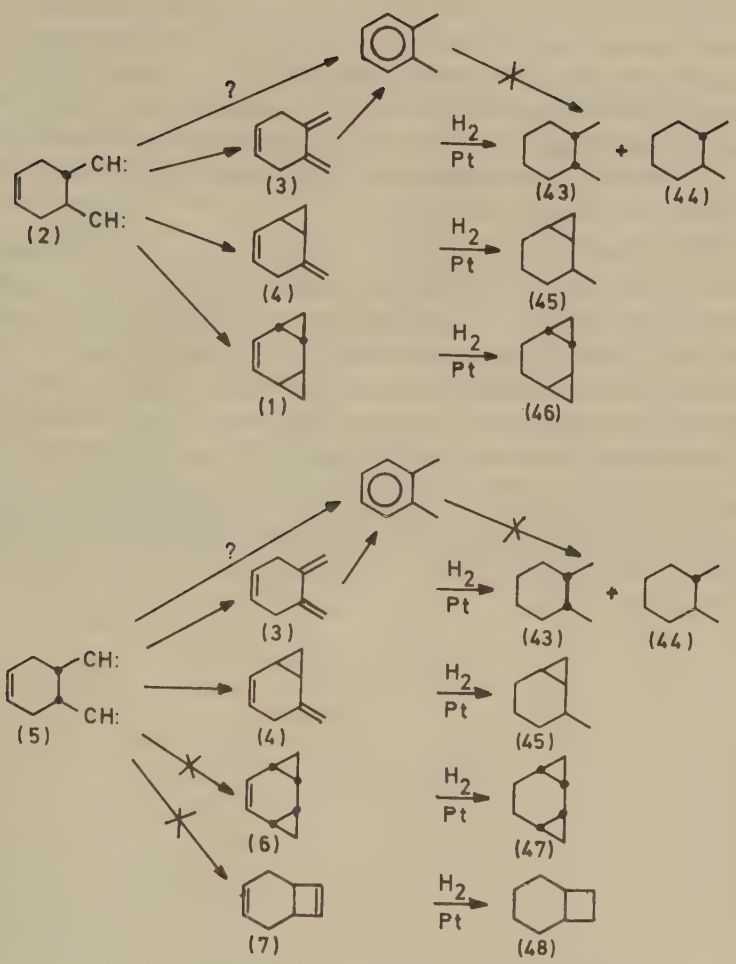
5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die guten Ergebnisse der Reaktion des 3-Cyclohexenylcarbens lassen sich nicht auf das Δ^4-Tetrahydrophthalylsystem übertragen. Einmal lassen sich die Vorstufen der Carbene (2) und (5) wegen der großen räumlichen Nähe der funktionellen Gruppen nur schwer darstellen. Zum anderen ist von großem Nachteil, daß sich die Bis-diazoverbindungen (9) und (10) nicht isolieren lassen. Des weiteren sind die Carbene und ihre Reaktionsprodukte Isomere des o-Xylols. In Anbetracht der drastischen Darstellungsbedingungen ist es nicht verwunderlich, daß sich o-Xylol bevorzugt bildet, da es das energieärmste und damit stabilste der zu erwartenden Isomeren ist. So haben z.B. Ladbury und Turner [92] bei dem Versuch, das Olefin (3) über einen Hofmann-Abbau darzustellen, nur o-Xylol erhalten.

Trotzdem lassen sich über die Carbene (2) und (5) einige Aussagen machen, wobei auch hier nocheinmal auf die Bemerkung von Seite 12 über diese Carbene verwiesen sei.

Im Hydrierungsgemisch werden eindeutig die zu erwartenden Produkte gefunden. Die Produkte (43) und (44) entstehen unter den gewählten Hydrierungsbedingungen nicht aus o-Xylol.

Wie sich schon bei der Hydrierung der Reaktionsgemische des 3-Cyclohexenylcarbens (vgl. Abschnitt 7.2.2.2) zeigte, läßt sich jedoch aus den Produktionsverhältnissen der Hydrierungsgemische nicht auf die entsprechenden Mengenver-



hältnisse an Olefin zurückschließen, da, einerseits, trotz der schonenden Bedingungen (vgl. [93, 94]), ein Aufhydrieren von Cyclopropanringen und, andererseits, unvollständige Hydrierung nicht ausgeschlossen werden können.

Eindeutig läßt sich somit sagen, daß aus den Bis-N-nitroso-urethanen (37) und (41) bei der alkalischen thermischen

Zersetzung über die Bis-Diazoverbindung Carbene gebildet werden. Da aus dem cis-Bis-N-nitrosourethan keine anderen Produkte als aus dem trans-Isomeren gebildet werden und außerdem im Hydrierungsgemisch kein Bicyclo-[4.2.0]-octan gefunden wird, läßt sich nicht zeigen, ob die Carbengruppen gleichzeitig gebildet werden; das Gegenteil ist damit allerdings auch nicht bewiesen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß der hier beschriebene Weg für eine präparative Darstellung der Tricyclo-[5.1.0.$0^{2,4}$]-oct-5-ene (1) und (6) nicht geeignet ist. Das trans-Isomere wird - wie das Hydrierungsgemisch zeigt - nur in Spuren gebildet, das cis-Isomere überhaupt nicht. (Über einen möglichen Einfluß der Konformation der beteiligten Moleküle auf dieses Ergebnis kann leider nur spekuliert werden.)

Vielmehr erhält man - betrachtet man das Hauptprodukt - in einer achtstufigen (cis-System) bzw. elfstufigen (trans-System) Synthese 1,3 % bzw. 3,3 % o-Xylol, bezogen auf eingesetztes Maleinsäureanhydrid.

6 Zusammenfassung

Wie theoretisch vorausgesagt, reagiert das aus dem entsprechenden Tosylhydrazon hergestellte 3-Cyclohexenylcarben, neben überwiegender ß-Hydridverschiebung, vorwiegend unter Einschiebung in die allylständige C-H-Bindung. Diese Reaktion läßt sich durch sterische Einflüsse erklären, die entgegengesetzt wirkende induktive Effekte aufheben.

Versucht man, diese Reaktion auf die Carbene des Δ^4-Tetrahydrophthalylsystems zu übertragen - die durch Zersetzung der Bis-N-nitrosourethane erhalten werden können - so findet man eine überwiegende Bildung von o-Xylol. Daneben werden aber auch in geringen Mengen die nach den üblichen Carbenreaktionen zu erwartenden Olefine und Bicyclen gefunden. Von den zu erwartenden Tricyclen wird nur das trans-Tricyclo-$[5.1.0.0^{2.4}]$-oct-5-en gebildet. Für präparative Zwecke ist die Reaktion nicht geeignet.

7 Beschreibung der Versuche

7.1 Vorbemerkung

Sämtliche Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert, ebenso unkorrigiert sind die Kochpunkte.

Chemikalien stammen, soweit nicht anders angegeben, aus dem Chemikalienlager des Chemischen Instituts Marburg. Hier nicht weiter beschriebene Vergleichssubstanzen wurden der Sammlung von Prof. Kirmse, Marburg, entnommen. (Das Norpinan wurde freundlicherweise von Prof. Musso, Marburg, zur Verfügung gestellt.)

Einige Substanzen wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. Eine Beschreibung der gaschromatographischen Apparaturen wird in Abschnitt 7.5 (Seite 60) gegeben.

Die Infrarotspektren wurden auf einem Perkin-Elmer "Infracord", die NMR-Spektren auf einem Varian A-60 Gerät gemessen.

Eine ausführliche Beschreibung der Darstellungsmethoden erfolgt nur, wenn sich Abweichungen gegenüber den Angaben in der Literatur ergeben.

7.2 Versuche im 3-Cyclohexenylsystem (ohne α-Eliminierung)

7.2.1 Ausgangsmaterialien und Vergleichssubstanzen

7.2.1.1 3-Cyclohexenylcarbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon

Die Darstellung erfolgt analog [15] (Seite 48). 75 g (0,4 Mol) p-Toluolsulfonylhydrazid [95] werden in 750 ml Methanol, dem etwa 10 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt ist, unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur

werden 44 g (0,4 Mol) 3-Cyclohexenylcarbaldehyd (Schuchardt) zugegeben, dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung schwach und färbt sich leicht gelblich. Nach drei Stunden wird das gleiche Volumen Wasser unter Rühren zugegossen. Das sich zunächst abscheidende Öl erstarrt bald und die ausgefallenen Kristalle werden nach einer Stunde abgesaugt. Bei 50 °C wird das Rohprodukt in der eben nötigen Menge Methanol aufgenommen und die Lösung mit soviel Wasser versetzt, daß sich gerade eine Emulsion zu bilden beginnt. Nach Abkühlen mit einer Eis/Kochsalzmischung wird abgesaugt. Das noch leicht gelbliche Tosylhydrazon wird nach Trocknen über P_2O_5 ohne weitere Reinigung für die folgenden Umsetzungen verwendet.
Ausbeute: 79 g (0,285 Mol, 71 % d.Th.); Fp.: 80 - 81 °C.
Eine Probe hiervon wird aus Benzol umkristallisiert:
Weiße Nadeln, Fp.: 83 - 84 °C, Lit. [52, 53]: Fp.: 79 - 80 °C bzw. 86,6 - 88,4 °C.

7.2.1.2 trans-1.2-Dibromcyclohexan

Unter Rühren wird langsam bei 0 - 5 °C zu 41 g (0,5 Mol) Cyclohexen in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff 72 g (0,45 Mol) Brom in 60 ml CCl_4 getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert. Das Destillat (Kp_{11-13}: 95 - 100 °C) wird mit einem Drittel seines Volumens 20 %iger alkoholischer Kalilauge 5 Minuten geschüttelt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, nach dem Trennen der Phasen alkalifrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend im Vakuum fraktioniert.
Ausbeute: 86 g (0,355 Mol, 79 % d.Th.)
Kp_{11-13}: 96 - 98 °C; Lit. [96]: Kp_{11}: 96 °C
n_D^{20}: 1,5529; Lit. [96]: n_D^{20}: 1,5540

7.2.1.3 Cyclohexadien-1.3 [97]

In 360 ml Triäthylenglykol werden 84 g (1,5 Mol) Kaliumhydroxid unter Erwärmen gelöst. In diese Lösung werden bei

ca. 80 °C (Badtemperatur) sehr schnell 80 g (0,33 Mol) trans-1.2-Dibromcyclohexan eingetropft. Bei langsamen Hochheizen bis 220 °C werden Wasser und Olefin abdestilliert. Das Destillat wird getrennt, die wäßrige Phase ausgeäthert und die vereinigten organischen Phasen nach Trocknen über $MgSO_4$ fraktioniert.
Ausbeute: 20 g (0,25 Mol, 76 % d.Th.)
Kp_{451}: 80 - 82 °C; Lit. [97]: Kp_{760}: 80 °C
n_D^{23}: 1,4622; Lit. [97]: n_D^{25}: 1,4760

7.2.1.4 Darstellung von Diazomethan

Diazomethan wurde nach der Methode von F. Arndt [98] aus Nitrosomethylharnstoff [99] durch Umsetzung mit 40 %iger KOH entwickelt. Als Lösungsmittel diente Diäthyläther oder Dekalin. Die Ausbeute an Diazomethan wurde mit etwa 60 % angenommen. Die über KOH getrocknete Lösung wurde direkt für die weiteren Umsetzungen verwendet.

7.2.1.5 Δ^2-Norcaren (Bicyclo-[4.1.0]-hepten-2) [100]

Aus 12 g Nitrosomethylharnstoff werden in 100 ml Äther mit 20 ml 40 %iger KOH ca. 3 g (0,07 Mol) Diazomethan entwickelt.

In einem 250-ml-Dreihalskolben, mit einem Tropftrichter nach Kapps [101] und magnetischem Rührer werden in 100 ml Äther 5 g (0,06 Mol) 1.3-Cyclohexadien und ca. 500 mg CuCl vorgelegt. Der Äther wird zum Sieden gebracht und langsam über eine 40-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Gleichzeitig wird die eisgekühlte Diazomethanlösung eingetropft. Anschließend wird noch eine Stunde bei Zimmertemperatur nachgerührt, dann wird vom Kupfersalz abfiltriert und die Lösung auf etwa 20 ml eingeengt. Das Δ^2-Norcaren wird durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. (Bedingungen Seite 60).
Ausbeute: 3 g 0,032 Mol, 50 % d.Th.)

7.2.1.6 Δ^3-Norcaren (Bicyclo-[4.1.0]-hepten-3) [102]

Das Δ^3-Norcaren wird völlig analog dem Δ^2-Norcaren aus Diazomethan und 1.4-Cyclohexadien (Aldrich Chem. Co.) dargestellt.
Ausbeute: 3,5 g (0,037 Mol, 60 % d.Th.)

7.2.1.7 Norcaran (Bicyclo-[4.1.0]-heptan)

Norcaran wird nach der Methode von Simmons und Smith [103] dargestellt. Dabei wird ein Katalysator nach LeGoff [104] verwendet, bei dessen Darstellung allerdings zweckmäßigerweise nicht dekantiert, sondern auf einer Nutsche gearbeitet wird.
Ausbeute: 5 g (0,052 Mol, 60 % d.Th.)
Kp_{750}: 111 - 113 °C; Lit. [104]: Kp_{760}: 115 - 116 °C
n_D^{23}: 1,4570; Lit. [104]: n_D^{25}: 1,4542
Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich.

7.2.1.8 Norbornan (Bicyclo-[2.2.1]-heptan) und Cycloheptan

Norbornylen (Ega-Chemie) bzw. Cyclohepten (Schuchardt) werden in Pentan an einem Adams-Katalysator [105] bei Normaldruck hydriert. Die Substanzen wurden nicht aus der Lösung isoliert.

7.2.1.9 Versuch zur Darstellung von Cycloheptadien-1.4 [106]

Innerhalb von 20 Minuten werden 11,5 g (0,5 Mol) Natrium zu einer Lösung von 15 g (0,16 Mol) Cycloheptatrien (Fluka AG) in 150 ml absolutem Äthanol gegeben. Nachdem fast alles Natrium gelöst ist, wird der Rest abfiltriert und das Filtrat in 1 l Wasser gegossen. Nach Extrahieren mit Äther, Trocknen über $CaCl_2$ und Einengen wurde der Rückstand (von dem eine Probe zurückbehalten wurde) in 50 ml Xylol aufgenommen und 5 Stunden mit 20 g Maleinanhydrid gekocht. Die Olefine werden durch Destillation abgetrennt. Eine gaschromatographische Untersuchung ergab, daß bei der Reduktion zwar zwei Verbindungen entstanden waren, die Abtren-

nung des 1.3-Diens nach Diels-Alder mit Maleinanhydrid aber nicht gelang. Da jedoch keiner der bei dieser Reaktion auftretenden Peaks im Gaschromatogramm mit einem aus der Carbenreaktion übereinstimmte (vgl. Abschnitt 7.5, Seite 60), wurde nicht weiter versucht, das 1.4-Cycloheptadien zu isolieren.

7.2.2 Erzeugung des 3-Cyclohexenylcarbens und Isolierung der Reaktionsprodukte

7.2.2.1 Zersetzung des Tosylhydrazons

Das nach 7.2.1.1 erhaltene 3-Cyclohexenylcarbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon wurde nach den Angaben von Wächtershäuser [15] zersetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0,02 Mol des Tosylhydrazons werden in 30 ml trockenen Diglyme gelöst und unter gutem Rühren in eine Suspension von 0,1 Mol Natriummethylat (methanolfrei) in 100 ml siedendem Diglyme eingetropft. Die Reaktionsprodukte, einschließlich Methanol, destillieren unter den Reaktionsbedingungen rasch durch ein Rohr (1 cm Ø, 15 cm Länge) mit anschließender Ätherbrücke und Schlangenkühler ab. Das Destillat wird in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen. Nachdem alles Tosylhydrazon eingetropft ist, wird noch solange weiterdestilliert, bis das Diglyme überzugehen beginnt. Die Apparatur ist während der Reaktion an ein Azotometer angeschlossen, um das Ausmaß der Umsetzung in etwa verfolgen zu können. Der Kühler wird mit wenig Pentan gespült, das Destillat in ungefähr dem gleichen Volumen Pentan aufgenommen und dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Die Pentanphasen werden vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend bei grösseren Ansätzen wieder eingeengt.

Die Reaktionsgemische werden anschließend gaschromatographisch untersucht bzw. präparativ-gaschromatographisch aufgetrennt. Tabelle IV (Seite 35) gibt eine Übersicht über die

durchgeführten Zersetzungen.

Tabelle IV: Zersetzungen des 3-Cyclohexenylcarbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazons

Nr.	Tosylhydrazon		Umsatz +	rel. Ausbeute an Kwst. ‡			
	g	Mol	ca.				
1	5,5	0,02	80 %	65 %	5 %	25 %	5 %
2	5,5	0,02	95 %	60 %	8 %	24 %	8 %
3	27,5	0,10	90 %	72 %	4 %	20 %	4 %
4	36,5	0,13	85 %	59 %	6 %	28 %	6 %
5	55,0	0,20	80 %	70 %	5 %	20 %	5 %

+ Berechnet aus der N_2-Entwicklung

‡ Berechnet aus den Peakflächen der Gaschromatogramme

7.2.2.2 Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Zersetzung des Tosylhydrazons ergibt ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, die mit Hilfe der Gaschromatographie zugeordnet und abgetrennt werden können.

Das Gaschromatogramm einer Zersetzung (Nr.2) zeigt Abb. 1 (Seite 36). Hier sind die später zugeordneten Substanzen bereits an den Peaks angeschrieben, zusammen mit den aus der Peakfläche (Halbwertsbreite mal Höhe) errechneten relativen Ausbeuten.

Eine Hydrierung des Kohlenwasserstoffgemisches, das Abb. 1 geliefert hatte, an einem Adams-Pt-Katalysator [105] lieferte ein Gemisch, dessen Gaschromatogramm Abb. 2 zeigt. Die Bedingungen sind die gleichen wie bei Abb. 1. Es treten nur die erwarteten Substanzen auf.

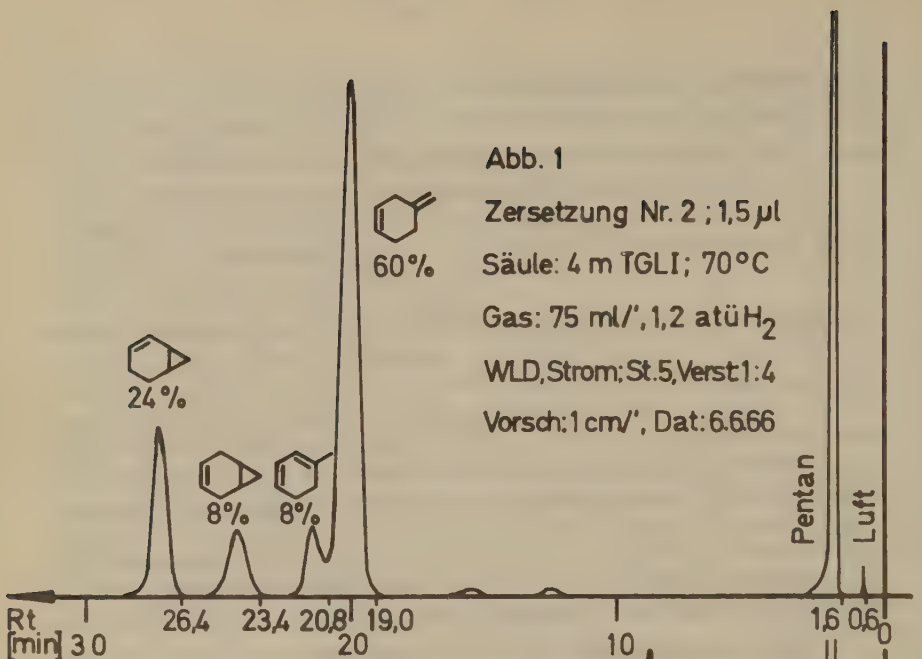


Abb. 1
Zersetzung Nr. 2 ; 1,5 µl
Säule: 4 m TGLI; 70°C
Gas: 75 ml/', 1,2 atü H_2
WLD, Strom: St.5, Verst 1:4
Vorsch: 1 cm/', Dat: 6.6.66

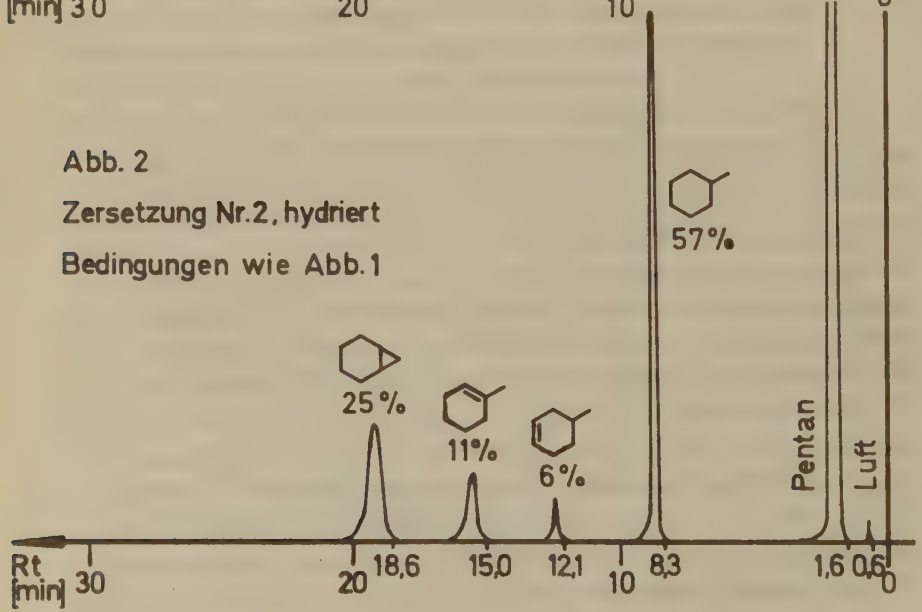
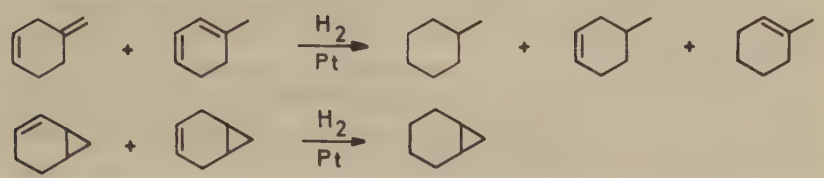
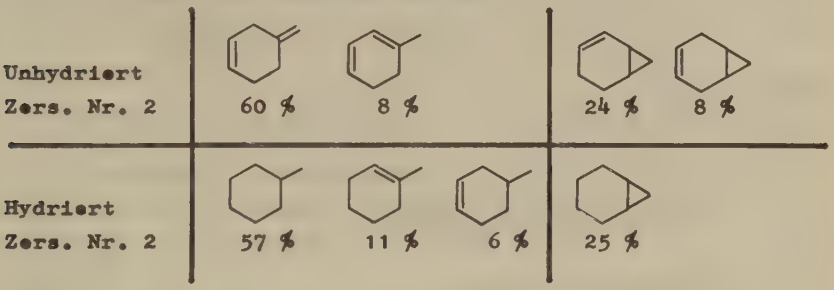


Abb. 2
Zersetzung Nr. 2, hydriert
Bedingungen wie Abb. 1

Bei der Hydrierung sollten folgende Reaktionen abgelaufen sein:



Die Mengenverhältnisse im hydrierten Gemisch entsprechen nicht exakt denen im unhydrierten:



Es ist möglich, daß trotz der schonenden Bedingungen (vgl. [93, 94]) ein Teil der Cyclopropanringe mit aufhydriert wurde und/oder eine Wanderung der Doppelbindung eintrat. Dies würde die veränderten Produktverhältnisse erklären.

Die wichtigsten Reaktionsprodukte konnten mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie in reiner Form abgetrennt werden. Δ^2- und Δ^3-Norcaren sind auf unabhängigem Weg dargestellt worden (7.2.1.5/.6). Die Infrarotspektren dieser Substanzen stimmen mit denen der aus dem Reaktionsgemisch isolierten überein, ebenso die gaschromatographischen Retentionszeiten.

Die Olefine 4-Methylencyclohexen und 1-Methylcyclohexadien-1.3 wurden nicht unabhängig synthetisiert. Das letztere konnte auch nicht präparativ abgetrennt werden, seine Existenz ist also nicht bewiesen, sondern nur auf Analogieschlüsse gegründet.

Das 4-Methylencyclohexen enthielt nach der Abtrennung noch etwa 5 % des Isomeren. Von der Substanz wurden die folgenden Daten gemessen, die alle mit den zu erwartenden gut übereinstimmen:

NMR: τ (ppm): 4,23 (Dublett, 2 Pr. (CH=CH)), 5,20 (Singulett, 2 Pr. ($=CH_2$)), 7,18 (Multiplett, 2 Pr. ($=C-CH_2-C=$)), 7,70 (Multiplett, 4 Pr. ($=C-CH_2-$)).

IR: 3,25 (m), 3,30 (s), 3,45 (vs), 3,52 (s), 6,02 (s), 6,98 (m), 7,05 (m), 7,47 (w), 7,68 (w), 8,15 (w), 8,75 (m), 8,78 (w), 9,78 (m), 9,80 (m), 10,10 (w), 10,75 (m), 11,03 (m), 11,31 (vs), 12,83 (m), 13,45 (m), 14,05 (w), 14,55 (m) μ.

Analyse: C_7H_{10} Ber.: 89,29 % C Gef.: 89,14 % C
MG: 94,157 10,71 % H 10,67 % H

7.3 Versuche zur α-Eliminierung

7.3.1 Ausgangsmaterialien

7.3.1.1 Chlormethylcyclohexan [107 - 109]

In 500 ml absolutem Benzol werden 57 g (0,5 Mol) Hydroxymethylcyclohexan und 51 g (0,65 Mol) trockenes Pyridin gelöst. Es wird mit Eis gekühlt und langsam bei 5 - 10 °C 65 g (0,55 Mol) frisch destilliertes Thionylchlorid eingetropft. Man kocht anschließend zwei Stunden am Rückfluß, gießt nach Erkalten in das gleiche Volumen Wasser ein und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird einmal mit Benzol gewaschen, die organischen Phasen werden vereinigt und je zweimal mit 2 n HCl, 2 n NaOH und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol abgezogen und das Chlorid im Vakuum fraktioniert.
Ausbeute: 29 g (0,22 Mol, 44 % d.Th.)
Kp_{45}: 82 - 84 °C; Lit. [109]: Kp_{20}: 67 - 68 °C
n_D^{20}: 1,4616; Lit. [109]: n_D^{25}: 1,4630

7.3.1.2 Hydroxymethylcyclohexen-3

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 10 g (0,26 Mol) $LiAlH_4$ in 500 ml absolutem Äther vorgelegt. Langsam werden unter schwachem Rückfluß 110 g (1 Mol) 3-Cyclohexencarboxaldehyd, gelöst in 200 ml Äther, zugegeben. Es wird vorsichtig mit Wasser zersetzt, mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert und die Ätherphase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird nochmals ausgeäthert, die organischen Phasen vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet; anschließend wird destilliert.
Ausbeute: 90 g (0,8 Mol, 80 % d.Th.)
Kp_{13-14}: 85 - 88 °C; Lit. [111]: Kp_{12}: 79 - 83 °C

7.3.1.3 Chlormethylcyclohexen-3

Das Chlormethylcyclohexen-3 wird genau nach der Vorschrift 7.3.1.1 aus Hydroxymethylcyclohexen-3 dargestellt.
Ausbeute: 10 g (0,077 Mol, 62 % d.Th.)
Kp_{14}: 58 - 59 °C
Die Substanz ist gaschromatographisch einheitlich.

Analyse:	$C_7H_{11}Cl$	Ber.: 64,37 % C	Gef.: 64,62 % C
	Molgewicht:	8,49 % H	7,97 % H
	130,632	27,14 % Cl	26,88 % Cl

7.3.1.4 cis-Δ^4-Tetrahydrophthylylchlorid (cis-4.5-Bischlormethylcyclohexen)

Nach der gleichen Vorschrift (7.3.1.1) wird aus cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol (siehe 7.4.1.6) auch dieses Chlorid hergestellt, jedoch werden die folgenden Mengenverhältnisse eingehalten: 71 g (0,5 Mol) Di-alkohol, 103 g (1,3 Mol) Pyridin, 131 g (1,1 Mol) $SOCl_2$.
Ausbeute: 65 g (0,36 Mol, 73 % d.Th.)
Kp_{10}: 107 - 108 °C
Auch diese Substanz ist gaschromatographisch einheitlich.

Analyse:	$C_8H_{12}Cl_2$	Ber.: 53,65 % C	Gef.: 53,84 % C
	Molgewicht:	6,75 % H	6,74 % H
	179,091	39,60 % Cl	39,29 % Cl

7.3.1.5 Versuche zur Cyclopropanierung von cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylchlorid

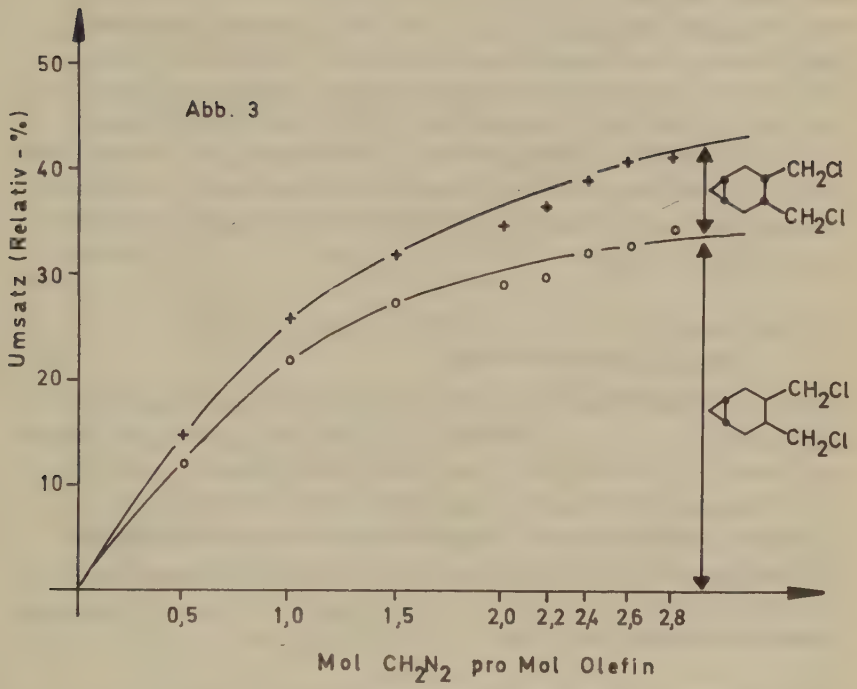
Diazomethan wird nach 7.2.1.4 in Dekalin entwickelt. Analog der Methode nach Gaspar-Roth [112] wird es in einem Stickstoffstrom in eine Lösung von cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylchlorid in Methylenchlorid eingeleitet. Als Katalysator dient CuCl. Gaschromatographische Untersuchung ergibt, daß zwei Substanzen in unterschiedlicher Menge gebildet werden. Vermutlich entsteht das 3-trans-4-trans-Bischlormethyl-bicyclo-[4.1.0]-heptan als Hauptprodukt neben dem 3-cis-4-cis-Isomeren. Einen Überblick über den Umsatz gibt Abb. 3 (Seite 41). Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt, nachdem sich herausgestellt hatte, daß keine erfolgversprechende α-Eliminierung durchgeführt werden konnte.

7.3.1.6 Darstellung von Amylnatrium [113]

Unter Stickstoff werden mit einem "Ultra-Turrax" in 250 ml siedendem Toluol 5,7 g (0,25 Mol) Natrium fein dispergiert. Nach dem Abkühlen wird der Natriumstaub mit Hilfe einer Umkehrfritte vom Toluol abfiltriert und mehrere Male mit Pentan gewaschen. Schließlich wird der Staub in ca. 100 ml Pentan aufgenommen. Unter Kühlen auf 0 °C werden langsam 13,3 g (0,125 Mol) Amylchlorid zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung blau und erwärmt sich schwach. Diese Reaktionsmischung wird sofort für die Reaktionen nach 7.3.2.1 verwendet.

7.3.1.7 Darstellung von Phenylnatrium [114]

13,8 g (0,6 Mol) Natrium werden in 250 ml Toluol suspendiert. Bei Zimmertemperatur werden vorsichtig 34 g (0,3 Mol) Chlorbenzol, in 50 ml Toluol gelöst, eingetropft. Unter



Blaufärbung und Erwärmen springt die Reaktion nach den ersten Millilitern Zugabe an. Nach Beendigung des Eintropfens wird die Suspension sofort verwendet. Nach Literaturangaben [114] beträgt die Ausbeute an Phenylnatrium etwa 95 %.

7.3.2 α-Eliminierungen

7.3.2.1 Umsetzungen von Chlormethylcyclohexan mit Amylnatrium in Pentan (vgl. [115])

In die nach 7.3.1.6 dargestellte Suspension von Amylnatrium in Pentan wird langsam 1 g (0,0075 Mol) Chlormethylcyclohexan eingetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 - 3 Stunden

unter Rückfluß gekocht und anschließend mit der eben nötigen Menge Methanol zersetzt. Nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen wird der größere Teil des Pentans abgezogen. Der Rückstand wird gaschromatographisch untersucht. Man findet an C_7-Kohlenwasserstoffen (neben etwas durchgeschlepptem Toluol) in vier Versuchen 83 - 91 % Methylcyclohexan, 7 - 13 % Methylencyclohexan und 2 - 6 % Norcaran. Tabelle II (Seite 11) enthält die Mittelwerte. Die Zuordnung der Substanzen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit autentischem Produkt.

7.3.2.2 Umsetzung von Chlormethylcyclohexan mit Phenylnatrium in Toluol

In etwa 1/3 der nach 7.3.1.7 hergestellten Phenylnatriumsuspension, in der mindestens 0,075 Mol enthalten sein sollten, wird 1 g (0,0075 Mol) Chlormethylcyclohexan, gelöst in 5 ml Toluol, eingetropft. Nach Rühren über Nacht wird wie in 7.3.2.1 aufgearbeitet. Hier werden an C_7-Kohlenwasserstoffen (neben Toluol) mehr als 99 % Methylcyclohexan neben Spuren Methylencyclohexan und Norcaran (in drei ähnlichen Versuchen) gefunden.

7.3.2.3 Umsetzung des Chlormethylcyclohexen-3 mit Natrium in Dekalin

Bei dieser Reaktion wurden die Angaben von Wächtershäuser [15] befolgt. 20 ml getrocknetes Dekalin werden im Stickstoffstrom zusammen mit 1,1 g (0,05 Mol) Natrium auf etwa 180 °C erhitzt. Langsam werden hierzu unter Rühren 2,6 g (0,02 Mol) Chlormethylcyclohexen-3 in 5 ml Dekalin getropft. Das bei 150 - 170 °C abdestillierende Gemisch enthält an C_7-Kohlenwasserstoffen 88 % 3-(oder 4-) Methylcyclohexen (eine Entscheidung zwischen den Isomeren wurde nicht getroffen), 6 % 4-Methylencyclohexen und je 2 % Δ^2- und Δ^3-Norcaren. Dies sind die Mittelwerte aus drei Versuchen.

7.4 Untersuchungen im Δ^4-Tetrahydrophthalylsystem

7.4.1 Darstellung des cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins (12)

7.4.1.1 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (10) [116]

Die Vorschrift von Cope und Herrick in den "Organic Syntheses" wird genau befolgt. Es erweist sich jedoch als zweckmäßig, während der gesamten Reaktionsdauer schwach zu heizen.
Ausbeute: 282 g (1,85 Mol, 93 % d.Th.)
Fp.: 100 - 103 °C; Lit. [116]: Fp.: 99 - 102 °C

7.4.1.2 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureimid (13) [117]

Der Ansatz wird gegenüber der Vorschrift verdoppelt.
Ausbeute: 108 g (0,72 Mol, 72 % d.Th.)
Fp.: 134 - 136 °C; Lit. [117]: Fp.: 136 °C

7.4.1.3 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalamidsäure (15) [118]

Auch diese Substanz wird genau nach Vorschrift dargestellt.
Ausbeute: 41 g (0,24 Mol, 92 % d.Th.)
Fp.: 145 - 146 °C; Lit. [118]: Fp.: 147 - 149 °C

7.4.1.4 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester (14) [92, 116]

In 1,2 l Äthanol werden 228 g (1,5 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (10) gelöst. Nach Zugabe von 50 ml konzentrierter Schwefelsäure wird 36 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in das gleiche Volumen Eiswasser eingegossen und mit Bicarbonat neutralisiert. Man äthert aus, trocknet über Na_2SO_4, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im Vakuum.
Ausbeute: 294 g (1,31 Mol, 87 % d.Th.)
Kp_{14}: 144 - 145 °C; Lit. [116]: Kp_5: 129 - 131 °C
n_D^{21}: 1,4625; Lit. [116]: n_D^{25}: 1,4605 - 1,4610

7.4.1.5 Versuche zur Darstellung des cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureamids (11)

7.4.1.5.1 Aus dem Imid (13)

Es ist bekannt [66], daß sich das Δ^1-Tetrahydrophthalsäureimid mit wäßrigem Ammoniak zum entsprechenden Imid umsetzt. Bei Versuchen, diese Reaktion auf das Δ^4-Isomere zu übertragen, wurde stets nur unverändertes Imid (13) zurückgewonnen. Dabei wurden die Bedingungen weitgehend variiert. Genauso wurde auch das Imid aus flüssigem Ammoniak unverändert zurückgewonnen.

7.4.1.5.2 Aus der Amidsäure (15) analog [119, 120]

14,5 g (0,085 Mol) der Amidsäure (15) werden in 150 ml Aceton gelöst und auf 0 °C abekühlt. Bei dieser Temperatur werden zunächst 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin in 50 ml Aceton und danach 12 g (0,11 Mol) Chlorameisensäureäthylester in 40 ml Aceton zugetropft. Nachdem 30 Minuten nachgerührt wurde, wurde bis zur Sättigung ein trockener Ammoniakstrom durch die Reaktionsmischung geleitet. Vom ausgefallenen Triäthylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert. Beim Einengen des Filtrats erhält man ein rotbraunes Öl, aus dessen wäßriger Lösung beim Überschichten mit Äther Kristalle (s.unten) ausfallen. Außer diesen Kristallen konnte aus dem Öl nichts isoliert werden und dieser Versuch ließ sich nicht reproduzieren.

Der ausgefallene Stoff kristallisiert in leicht gelben Blättchen vom Fp.: 139 - 141 °C, Das IR-Spektrum (Verreibung in Nujol) zeigt folgende Banden: 2,98 (s), 3,18 (s), 4,45 (m), 5,95 (vs), 6,12 (s), 7,50 (m), 7,95 (m), 13,22 (m) µ.

Analyse: (berechnet für das Nitrilamid (17)):

$C_8H_{10}N_2O$	Ber.: 63,98 % C	Gef.: 63,97 % C
Molgewicht	6,71 % H	6,69 % H
150,184	18,65 % N	18,49 % N

Die angeführten Daten sprechen dafür, daß es sich bei den Kristallen um das Δ^4-Tetrahydrophthalonitrilamid (17) handelt.

7.4.1.5.3 Aus dem Ester (14)

In etwa 300 ml flüssigem Ammoniak werden 0,1 g $Fe(NO_3)_3$ gelöst und aus 7 g (0,3 Mol) Natrium Natriumamid bereitet. In dieser Lösung werden 22,6 g (0,1 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester eingetropft und über Nacht refluxiert. Man gibt ca. 200 ml Äther zu und läßt den Ammoniak abdampfen. Aus dem Äther wird quantitativ das Imid (13) isoliert.

Ebenso wird nur das Imid (13) isoliert, wenn statt des $NaNH_2$ die gleiche Menge NH_4Cl zugesetzt wird.

7.4.1.6 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol (18) [122]

In 1,2 l Diäthyläther werden 30,5 g (0,8 Mol) $LiAlH_4$ suspendiert. Nach 15-minütigem Kochen wird die Heizung abgestellt und eine Lösung von 135,6 g (0,6 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester (14) in 0,3 l Äther so zugetropft, daß der Äther langsam siedet. Nach beendeter Zugabe wird 2 - 3 Stunden unter Rückfluß weitergekocht. Zersetzt wird mit Methanol (etwa 4 Mol pro Mol $LiAlH_4$, hier ca. 140 ml) und anschließend mit Wasser (ebenfalls 4 Mol pro Mol $LiAlH_4$, hier etwa 60 ml), das sehr langsam in die kochende Reaktionsmischung getropft wird, damit der Niederschlag aus Lithium- und Aluminiumhydroxyden möglichst grobkörnig wird. Man saugt von den Hydroxyden ab, wäscht sie noch zweimal mit Äther und löst sie in verdünnter Schwefelsäure (ca. 1/3 w/w). Diese Lösung wird 24 Stunden mit Äther extrahiert. Nach Neutralisieren mit festem Bicarbonat werden die ätherischen Lösungen (Filtrat der Hydroxyde und Extrakt) vereinigt, der Äther wird abgezogen und anschließend wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 76 g (0,7 Mol, 89 % d.Th.)
Fp.: etwa 30 °C; Lit. [122]: 32,5 - 34,5 °C
Kp_{2-5}: 148 °C; Lit. [92]: Kp_{11}: 169 - 170 °C
n_D^{22}: 1,5097; Lit. [92]: n_D^{25}: 1,5092

7.4.1.7 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalyltosylat (19) [123, 124]

In einer Mischung aus 395 g (5 Mol) Pyridin, frisch destilliert über BaO, und 500 ml absolutem Äther werden 142 g (1 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol (18) gelöst. Es wird auf etwa -10 °C gekühlt und langsam, bei maximal 5 °C, 381 g (2 Mol) p-Toluolsulfonylchlorid, frisch aus Petroläther umkristallisiert, eingetragen. Bei Zimmertemperatur wird 24 Stunden gerührt, anschließend auf eine Mischung von 0,66 l konzentrierter Salzsäure (ca. 8 Mol HCl) und 1 kg Eis gegossen. Man nimmt in Benzol auf, wäscht mit Bicarbonatlösung und Wasser und zieht das Lösungsmittel fast völlig ab. Portionenweise wird diese Lösung im Mörser mit Petroläther (Kp. 40 - 60 °C) verrieben, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 260 g (0,58 Mol, 58 % d.Th.)
Fp.: 93 - 95 °C; Lit. [92]: 94,5 °C

7.4.1.8 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylazid (20)

7.4.1.8.1 Orientierende Versuche (nach [75 - 77])

In 300 ml Aceton werden 22,5 g cis-Δ^4-Tetrahydrophthalyltosylat (19) gelöst. Dazu werden auf einmal 9,75 g (0,15 Mol) Natriumazid (aktiviert nach [125] mit Hydrazinhydrat), gelöst in der eben nötigen Menge Wasser, gegeben. Aus der Mischung wird sofort eine Probe von 10 ml entnommen. Dann wird zum Sieden erhitzt und 45 Stunden am Rückfluß gekocht. Dabei werden nach 2, 20, 26, 45 Stunden wieder je 10 ml entnommen. Die Proben werden in 25 ml Äther aufgenommen, in ca. 50 ml Wasser eingegossen, ausgeschüttelt und die

wäßrige Phase nocheinmal ausgeäthert. Über $MgSO_4$ wird getrocknet und der Äther fast völlig abgezogen.

Ganz analog werden Versuche in Dimethylformamid, Carbitol und Dimethylsulfoxid durchgeführt, nur daß hier auf 100 °C erhitzt wird.

Qualitative IR-spektroskopische Untersuchung der Proben ergibt, daß sich die Ausbeute an Azid nach zwei Stunden nicht mehr steigert und daß sie in DMSO am größten ist.

7.4.1.8.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung des Azids (20)

In 1,5 l Dimethylsulfoxid werden 112,5 g (0,25 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalyltosylat (19) gelöst; dazu wird eine gesättigte Lösung von 49 g (0,75 Mol) frisch gereinigtem Natriumazid in Wasser gegeben. Zwei Stunden lang wird die Mischung auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man schüttet in etwa 9 l Wasser ein und extrahiert dreimal mit Äther. Am "Rotavapor" wird der Äther soweit abgezogen, daß noch etwa 0,5 l Lösung zurückbleiben. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird solange weiter eingeengt, bis kein Äther mehr übergeht. Portionenweise wird das rohe Azid auf einer Säule aus Kieselgel (unter 0,08 mm, "Merck") mit Benzol als Fließmittel chromatographiert.
Ausbeute: 24 g (0,125 Mol, 50 % d.Th.)
IR: Azidbande bei 4,75 /u (Film).

7.4.1.8.3 cis-3.4.4a.5.8.8a-Hexahydrophthalazin (21)

Beim Versuch das Azid (20) im Hochvakuum zu destillieren zersetzt es sich teilweise zum Hexahydrophthalazin. Dieselbe Substanz entsteht auch bei den Darstellung des Azids und läßt sich aus dem oberen Drittel der chromatographischen Säule durch Extraktion mit Äthanol (im Heißextraktor) gewinnen. Nach abziehen des Äthanols kann das Hexahydrophthalazin aus dem Rückstand im Vakuum heraussublimiert werden.
Fp.: 101 -102 °C
IR (hauptsächliche Banden, Verreibung in Nujol):
2,98 (s), 6,15 (w), 6,26 (w), 7,05 (m), 9,23 (m), 10,10 (m),

11,82 (m), 12,25 (m), 13,40 (s) /u.
NMR (Lösung in Benzol, gegen TMS, ppm): τ = 3,63 (1 olef. Proton, Dublett), 4,42 (2 olef. Pr., Multiplett), sowie komplizierte, breite Multipletts von τ = 7,2 bis 7,5 (2 Pr.) und τ = 7,9 bis 8,6 (6 Pr.). Das N-H-Proton ist nicht sichtbar.

Analyse:	$C_8H_{12}N_2$	Ber.: 70,55 % C	Gef.: 69,96 % C
	Molgewicht:	8,88 % H	8,79 % H
	136,200	20,57 % N	20,67 % N

7.4.1.9 cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (12), analog [78]

Man suspendiert in 650 ml Diäthyläther 38 g (1 Mol) $LiAlH_4$ und erwärmt zum Sieden. Nach Entfernen der Wärmequelle werden 24 g (0,125 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalazid (20), gelöst in 200 ml Äther, so zugetropft, daß die Reaktionsmischung weiter siedet. Anschließend wird noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Man zersetzt mit Methanol, dann mit Wasser (wie in 7.4.1.6) und saugt ab. Der Rückstand wird - möglichst schnell, damit wenig Verluste am Amin durch Reaktion mit dem CO_2 der Luft eintreten - noch dreimal mit Äther gewaschen. Das Filtrat wird eingeengt und unter Stickstoff und über einigen Plätzchen NaOH im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 11,5 g (0,082 Mol, 65 % d.Th.)
Kp_3: 106 - 108 °C
n_D^{23}: 1,5143
IR: (Film, wichtigste Banden):
3,00 (m), 3,10 (m), 3,35 (m), 3,50 (s), 6,12 (w), 6,30 (m), 7,00 (m), 7,25 (w), 13,43 (m) /u
Derivate und deren Analysen: Abschnitt 7.4.3

7.4.2 Darstellung des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins (23)

7,4,2,1 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalonitril (22) [80]

In einem Bombenrohr von etwa 130 ml Volumen werden 2,3 g

(0,03 Mol) Fumaronitril und 3,2 g (0,06 Mol) Butadien in 8 g Toluol gelöst und für 24 Stunden auf 100 - 110 °C erhitzt. (Zweckmäßigerweise wird eine Spatelspitze Hydrochinon zugesetzt, da sonst viel gummiartiges Polymeres entsteht und die Ausbeute auf 55 % absinkt) Das Reaktionsprodukt wird einmal aus Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute: 3,7 g (0,028 Mol, 93 % d.Th.)
Fp.: 124 °C, Lit. [80]: 125 °C

7.4.2. Reduktionen des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalonitrils (22)

7.4.2.2.1 Reduktion mit Natrium, analog [79]

10,5 g (0,08 Mol) trans-Δ^4-Tetrahydrophthalonitril (22) werden in 550 ml n-Butanol gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Portionenweise werden nun 28,5 g (1,25 Mol) Natrium eingetragen. Nach etwa einstündigem Nachkochen wird mit 25 ml (ca. 1,4 Mol) Wasser zersetzt. Man zieht etwa die Hälfte des n-Butanols ab, nimmt, weil der Rückstand fest geworden ist, in etwa dem gleichen Volumen Wasser auf und extrahiert mit Äther. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über NaOH fraktioniert.

1. Fraktion: Kp_1: 40 - 45 °C, 1,5 g (s. 7.4.2.2.3)
2. Fraktion: Kp_1: 80 - 105 °C, 2,5 g
Von dieser Fraktion, einem viskosen, aminartig riechenden, grünlichen Öl, wird auf dem üblichen Weg [85] versucht, das Benzamid darzustellen. Die so erhaltene bräunliche Substanz schmilzt uneinheitlich bei 170 - 180 °C. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G nach Stahl "Merck", Fließmittel Benzol/Essigester 2/3 v/v) zeigt fünf verschiedene Substanzen, wovon eine einen ähnlichen R_f-Wert hat wie das Benzamid des gesuchten Tetrahydrophthalylamins. Diese Fraktion wurde nicht weiter untersucht.

7.4.2.2.2 Reduktion mit $LiAlH_4$, analog [110]

In etwa 250 ml Äther werden 9,5 g (0,25 Mol) $LiAlH_4$ suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und extrahiert wegen der schlechten Löslichkeit aus einem Heißextraktor 9,9 g (0,075 Mol) trans-Δ^4-Tetrahydrophthalnitril (22). Nach beendeter Reaktion wurde wie in 7.4.1.9 aufgearbeitet und im Vakuum destilliert.

1. Fraktion: Kp_1: 30 - 50 °C, 3,0 g (s. 7.4.2.2.3)
2. Fraktion: Kp_1: 100 - 130 °C, 2,5 g
Diese Fraktion ähnelt stark der 2. Fraktion aus Abschnitt 7.4.2.2.1, das "Benzamid" (Fp.: 165 - 180 °C, uneinheitlich) wird dünnschichtchromatographisch in sieben Substanzen aufgetrennt, von denen fünf gleiche R_f-Werte haben wie oben. Auch diese Fraktion wird nicht weiter untersucht.

7.4.2.2.3 Identifizierung der 3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindoline

Die IR-Spektren der niedrigsiedenden Fraktionen der beiden oben beschriebenen Reduktionen des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalonitrils (22) zeigen nur eine scharfe Absorption bei 3,05 µ (=N-H Valenzschwingung) und nur eine sehr schwache Absorption im Bereich 6,1 - 6,5 µ, was beides auf ein Imin deutet. Sonst sind die Spektren recht verschieden (s.unten).

Beide Tetrahydroisoindoline sind bereits beschrieben (cis: [126], trans: [127]). Von beiden sind außerdem dort die Phenylthioharnstoffe beschrieben, daher wurden diese Derivate nach [85] hergestellt.

cis-3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindolin (24) aus der Reduktion mit Natrium in n-Butanol:
n_D^{23}: 1,5121; Lit. [126]: n_D^{20}: 1,5110

IR (Film, wichtigste Banden):
3,03 (m), 3,28 (m), 3,42 (s), 6,05 (w), 7,00 (m), 9,27 (m), 10,63 (s) µ.

Phenylthioharnstoff:
Fp.: 155 - 157 °C; Lit. [126]: Fp.: 164 - 165 °C
Wegen dieser Schmelzpunktsdifferenz wurde das cis-3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindolin (24) nach [126] aus dem cis-Δ^4-Tetrahydrophthalimid (13) durch Reduktion mit $LiAlH_4$ dargestellt. Der Phenylthioharnstoff dieses Präparats schmilzt bei 157 - 158 °C und zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit dem anderen Präparat.

trans-3a.4.7.7a-Tetrahydroisoindolin (25) aus der Reduktion mit $LiAlH_4$:
n_D^{23}: 1,5041
IR (Film, wichtigste Banden):
3,05 (m), 3,30 (s), 3,45 (vs), 3,52 (vs), 6,10 (m), 6,98 (s), 7,70 (m), 8,70 (m), 9,23 (m), 9,63 (m), 10,50 (s) /u.
Phenylthioharnstoff:
Fp.: 194 - 195 °C; Lit. [127]: Fp.: 194 °C

Analysen der Phenylthioharnstoffe:		cis:	trans:
$C_{15}H_{18}N_2S$	Ber.: 69,73 % C	Gef.: 69,84 % C	69,58 % C
Molgewicht	7,02 % H	7,08 % H	6,95 % H
258,396	10,84 % N	10,81 % N	10,72 % N

7.4.2.3 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (26) [128, 129]

In 1 kg (21,7 Mol) Äthanol werden 50 g (2,71 Mol) Natrium gelöst und so eine etwa 15 %ige Lösung von Natriumäthylat hergestellt. Man tropft 226 g (1 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester (14) zu und kocht anschließend sechs Stunden unter Rückfluß. Nach Stehen über Nacht wird mit 100 ml 50 %igem Wasser in Äthanol zersetzt. Das Äthanol wird bis zur Trockne abgezogen. Man nimmt in Wasser auf und tropft in die Lösung 300 ml 1/3-(w/w)-konzentrierte Schwefelsäure. Anschließend wird ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Trockne abgezogen. Die so erhaltene rohe Säure wird ohne weitere Reinigung für die Veresterung eingesetzt. Eine Probe wird aus Äthanol umkristallisiert:
Fp.: 171 - 172 °C; Lit. [128]: Fp.: 170 - 171 °C.

7.4.2.4 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäurediäthylester (27), analog [130]

Die rohe trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (26) (ca. 1 Mol) aus Versuch 7.4.2.3 wird zusammen mit 184 g (4 Mol) Äthanol, 10 g (0,1 Mol) Schwefelsäure und 250 ml Chloroform unter Rückfluß am Wasserabscheider etwa 36 Sunden lang gekocht. Man schüttelt anschließend mit Wasser, gesättigter Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser, zieht die Lösungsmittel ab und destilliert im Vakuum.
Ausbeute: 200,5 g (0,89 Mol, 89 % d.Th. über beide Stufen)
Kp_6: 126 - 131 °C; Lit. [128]: $Kp_{0,1}$: 74 - 78 °C
n_D^{18}: 1,4590; Lit. [128]: n_D^{20}: 1.4592

7.4.2.5 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol (28) [128]

Die Darstellung erfolgt genau nach der Vorschrift für das cis-Isomere, 7.4.1.6
Ausbeute: 75 g (0,53 Mol, 88 % d.Th.)
Fp.: 35 - 40 °C; Lit. [128]: 39 - 40 °C
Kp_1: 145 - 147 °C; Lit. [128]: $Kp_{0,15}$: 101 - 102 °C
n_D^{24}: 1,5049; Lit. [128]: n_D^{25}: 1,5048

7.4.2.6 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalyltosylat (29) [123, 124]

In 500 ml Äther werden 395 g (5 Mol) Pyridin und 540 g 2,82 Mol) p-Toluolsulfonylchlorid gelöst. Die Lösung wird auf -8 °C gekühlt und innerhalb von 5 Stunden eine Lösung von 200 g (1,41 Mol) trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylalkohol (28) in 160 g (2 Mol) Pyridin und 250 ml Äther eingetropft. Man rührt noch weitere 20 Stunden, wobei nicht mehr gekühlt wird. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 900 ml (ca. 10 Mol) konzentrierter Salzsäure und 1 kg Eis geschüttet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 7.4.1.7.
Ausbeute: 474 g (1,05 Mol, 74 % d.Th.)
Fp.: 90 - 92 °C; Lit. [128]: 94 - 95,5 °C

7.4.2.7 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylazid (30)

Die Darstellung erfolgt gemäß der Vorschrift für das cis-Isomere (7.4.1.8.2).
Ausbeute: 44,5 g (0,23 Mol, 92 % d.Th.)
IR: Azid-Bande bei 4,75 µ.

7.4.2.8 trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (23)

Auch diese Darstellung folgt der des cis-Isomeren (7.4.1.9).
Ausbeute: 25,5 g (0,18 Mol, 75 % d.Th.)
Kp_{3-4}: 98 - 100 °C
n_D^{23}: 1,5147
Derivate und deren Analysen: Abschnitt 7.4.3

7.4.3 Darstellung der Amide

7.4.3.1 Versuche zur Darstellung der Harnstoffe

7.4.3.1.1 Darstellung nach [81, 83]

1,4 g (0,01 Mol) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (12) werden in 10 ml (ca. 0,02 Mol) 2 n HCl gelöst und die Lösung mit Wasser auf das Doppelte verdünnt. Dazu wird eine Lösung von 4,5 g (0,055 Mol) Kaliumcyanat in 20 ml Wasser gegeben und dann mit 2 n NaOH gegen Universalindikatorpapier auf p_H = 8 eingestellt. Die Lösung wird fünf Minuten lang gekocht und nach dem Abkühlen wird das Wasser am "Rotavapor" abgezogen. Zurück bleibt eine farblose, blasige, klebrige Schmiere, löslich in Äthanol, aus der sich aber keine kristalline Substanz isolieren läßt. Dünnschichtchromatographische Untersuchung (auf Kieselgel G nach Stahl "Merck", Fließmittel $CHCl_3$/MeOH 9/1 v/v) zeigt, daß mindestens zehn verschiedene Substanzen entstanden sind.

7.4.3.1.2 Darstellung nach [82]

2,06 g (0,02 Mol) N-Nitroso-N-methylharnstoff [99] werden portionenweise in eine Lösung von 1,4 g (0,01 Mol) cis-

Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (12) in 20 ml Wasser eingetragen. Dabei erwärmt sich die Lösung unter Gasentwicklung, eine Gelbfärbung (CH_2N_2) tritt jedoch nicht auf. Es wird kurz zum Sieden erhitzt und anschließend das Wasser am "Rotavapor" abgezogen. Zurück bleibt eine ähnliche Schmiere wie in Versuch 7.4.3.1.1, aus der sich nichts Kristallines isolieren läßt und die wiederum eine Mischung aus etwa zehn Substanzen ist, wie das Dünnschichtchromatogramm zeigt.

Nach der gleichen Vorschrift wird auch das trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamin (23) umgesetzt, auch hier wird eine ähnliche Schmiere isoliert. Die Versuche, Harnstoff-Derivate der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine herzustellen, wurden nicht weiter verfolgt.

7.4.3.2 Bis-benzamide der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine (38) bzw. (32)

Nach der Vorschrift von [85] lassen sich die Bis-benzamide sowohl des cis- (12) als auch des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamins (23) leicht darstellen. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen siehe Tabelle V. Die Benzamide werden am besten aus Pyridin, DMFA/H_2O oder Eisessig/H_2O umkristallisiert.

7.4.3.3 Bis-tosylamide der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine (39) bzw. (34)

Auch die Bis-Tosylamide (39) bzw. (34) lassen sich nach [84] gut darstellen. Tabelle V gibt auch hier die entsprechenden Daten. Die Bis-tosylamide wurden aus Äthanol umkristallisiert.

7.4.3.4 Bis-urethane der Δ^4-Tetrahydrophthalylamine (40) bzw. (36)

Die Bis-urethane (40) bzw. (36) wurden analog [86] dargestellt. Nur hier wurde in der trans-Reihe eine schlechtere Ausbeute

erzielt als in der cis-Reihe, genaue Werte: Tabelle V. Die Bis-urethane wurden aus Benzol umkristallisiert.

Tabelle V: Übersicht über die Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der cis- und trans-Δ^4-Tetrahydrophthalylamide

	Bis-benzamid			Bis-tosylamid			Bis-urethan		
		cis	trans		cis	trans		cis	trans
mel- mer		(38)	(32)		(39)	(34)		(40) b)	(36)
melz- rt :)		200 - 205 a)	220 - 225 a)		131	155 - 157		110 - 115 123 - 124	138 - 139
o. Th.)		50	89		82	81		83	48
lyse	$C_{22}H_{24}N_2O_4$			$C_{22}H_{28}N_2S_2O_4$			$C_{12}H_{20}N_2O_4$		
	Ber.	Gef.	Gef.	Ber.	Gef.	Gef.	Ber.	Gef.	Gef.
	75,83	75,56	75,77	58,92	56,33	58,94	56,23	56,17	55,93
	6,94	6,87	6,58	6,29	6,48	6,28	7,87	7,85	7,77
	8,04	7,86	8,04	6,25	5,86	6,53	10,93	10,80	10,95
	348,43			448,62			256,30		

a) sublimiert

b) tritt in zwei Modifikationen auf

7.4.4 Versuche zur Nitrosierung der Amide

7.4.4.1 Nitrosierung des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalyl-bis-benzamids (32) nach [87]

350 mg (0,001 Mol) trans-Bis-benzamid (32) werden zusammen mit 1,5 g geglühtem Natriumacetat und 1 g Na_2SO_4 in etwa

30 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt. Man kühlt mit Methanol/Trockeneis und tropft zu der Aufschlämmung 0,5 ml (ca. 0,75 g, ca. 0,008 Mol) N_2O_4 in 2 ml CH_2Cl_2. Man wechselt das Kältebad gegen ein Bad aus Eis/Kochsalz und läßt bei dieser Temperatur etwa eine Stunde nachrühren. Die Reaktionsmischung wird auf Eiswasser gegossen, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit wenig CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und zweimal mit gesättigter Bicarbonatlösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt. Man trocknet über $MgSO_4$ und zieht das Lösungsmittel am "Rotavapor" ab. Es ist von Vorteil, wenn möglichst rasch gearbeitet wird, da sich das N-nitroso-benzamid sehr rasch zersetzt. Der gelbgrüne, ölige Rückstand, der langsam Gas entwickelt, wird in Carbitol oder Äther aufgenommen und sofort nach 7.4.5 zersetzt.

7.4.4.2 Nitrosierung des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalyl-bis-tosylamids (34) nach [87, 88]

4,5 g (0,01 Mol) trans-Bis-tosylamid (34) werden in einer Mischung aus 200 ml Acetanhydrid und 100 ml Eisessig unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen im Eisbad werden 31 g (0,45 Mol) Natriumnitrit langsam und in Portionen so zugegeben, daß die Entwicklung von nitrosen Gasen nicht zu heftig wird. Man läßt über Nacht nachrühren, gießt in etwa 2 l Eiswasser ein und saugt die ausgefallenen Kristalle nach etwa einer Stunde ab. Man wäscht sehr gut mit Wasser und trocknet über Blaugel im Exsikkator . Dies Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für die Zersetzungen eingesetzt.
Ausbeute: 5,0 g (0,0099 Mol, 99 % d.Th.)
Fp.: 108 - 112 °C unter Zersetzung

Eine Probe wird aus Äthanol umkristallisiert. Dabei treten Verluste von etwa 50 % auf.
Fp.: 110 - 115 °C unter Zersetzung
IR (Verreibung in Nujol, wichtigst Banden):
6,30 (w), 6,65 (m), 7,04 (w), 8,43 (s), 8,55 (s), 8,88 (m),

10,14 (w), 12,00 (m), 12,14 (m), 12,72 (w), 14,20 (m) /u.

Analyse: $C_{22}H_{26}N_4O_6S_2$	Ber.: 52,16 % C	Gef.: 51,73 % C
Molgewicht	5,17 % H	5,21 % H
506,61	11,06 % N	10,87 % N

7.4.4.3 Nitrosierung des trans-Δ^4-Tetrahydrophthalyl-bis-urethans (36) nach [87, 88]

12,8 g (0,05 Mol) trans-Bis-urethan (36) werden in 500 ml Acetanhydrid und 250 ml Eisessig gelöst und mit 155 g (2,25 Mol) wie in 7.4.4.2 nitrosiert, auch die Aufarbeitung erfolgt ebenso. Das trockene Rohprodukt wird mit wenig Methanol verrieben und wieder abgesaugt.

Ausbeute: 13,7 g (0,044 Mol, 87 % d.Th.)

Fp.: 85 - 87 °C

IR (Verreibung in Nujol): 5,76 (s), 6,63 (s), 6,95 (s), 7,46 (m), 8,77 (s), 9,09 (m), 9,15 (m), 9,65 (m), 10,20 (w), 10,84 (m), 11,30 (m), 11,92 (m), 12,99 (m) /u.

Analyse: $C_{12}H_{18}N_4O_6$	Ber.: 45,85 % C	Gef.: 45,43 % C
Molgewicht	5,77 % H	5,86 % H
314,30	17,83 % N	17,81 % N

7.4.4.4 Nitrosierung des cis-Δ^4-Tetrahydrophthalyl-bis-urethans (40) nach [87]

0,256 g (0,001 Mol) cis-Bis-urethan (40) werden zusammen mit 1,5 g geglühtem Natriumacetat und 1 g wasserfreiem Natriumsulfat in 30 ml Diäthyläther suspendiert. Mit 0,5 ml (ca. 0,75 g, ca. 0,008 Mol) N_2O_4 in ca. 2 ml Äther wird genau wie in Versuch 7.4.4.1 nitrosiert, auch die Aufarbeitung erfolgt analog.

Man erhält ein gelbgrünes Öl, das langsam bei Zimmertemperatur Gas entwickelt. Ein Dünnschichtchromatogramm zeigt, daß dieses Öl aus drei Substanzen besteht (Kieselgel G nach Stahl "Merck", Laufmittel Benzol/Essigester 9/1 v/v), von denen eine unverändertes Ausgangsmaterial ist. Bei den beiden anderen Substanzen dürfte es sich um das Mono- und das

Bis-nitrosoprodukt handeln.

Dieses Öl wurde ohne weitere Reinigung zur Zersetzung eingesetzt, da auch eine weitgehende Variation der Nitrosierungsbedingungen (etwa analog 7.4.4.3) keine Änderung der Produktverhältnisse gab und auch eine Trennung der Nitrosoverbindungen auf einer chromatographischen Säule (Kieselgel unter 0,08 mm, "Merck", Laufmittel Benzol/Essigester 9/1 v/v) nicht möglich war, da sich die Substanzen auf der Säule zersetzen.

7.4.5 Zersetzungen der Bis-nitrosamide und Untersuchungen der Reaktionsprodukte

Unter Erwärmen wird in etwa 30 ml Carbitol die vorgesehene Menge Natrium gelöst. Es wird auf eine Badtemperatur von 150 °C geheizt und unter Rühren die gekühlte Lösung des Nitrosamids langsam eingetropft. Nachdem alles zugegeben ist, wird noch für ca. 30 Minuten nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird auf etwa 200 ml Wasser gegossen und mit Pentan extrahiert. Die Pentanphase wird über $MgSO_4$ getrocknet und auf 1 - 2 ml eingeengt. (Als Standard wird jetzt 0,0001 Mol Cycloocten, gelöst in Pentan, zugesetzt.) Die Proben werden gaschromatographisch untersucht.

Es hat dabei auf das Produktverhältnis keinen Einfluß, ob bei der Zersetzung unter Rückfluß gearbeitet wurde, oder ob bei schwach erhöhter Temperatur während der Reaktion die Produkte abdestillierten. Der Sumpf und die wäßrige Phase waren nach jeder Zersetzung dunkel violett gefärbt, die Pentanphase leicht rötlich. Die Natur der farbigen Verbindungen wurde nicht aufgeklärt.

Statt Carbitol wurde auch Diäthylenglykol oder Diglyme benutzt, im letzteren Fall diente Natriummethylat als Base.

Einen Überblick über die Zersetzungen und ihre Ergebnisse wurde bereits in Tabelle III (Seite 24) gegeben.

Ein Teil der eingeengten Pentanphase wurde, analog 7.2.2.2

Seite 35, mit Hilfe eines Adams-Pt-Katalysators hydriert. Die bei der Hydrierung entstandenen Produktgemische wurden auf zwei verschiedenen gaschromatographischen Säulen (s.Kapitel 7.5) mit unabhängig dargestellten Vergleichssubstanzen verglichen. Auch hier ist es nicht möglich, aus den Produktverhältnissen der Hydrierungsprodukte auf die ursprünglichen Mengenverhältnisse zurückzuschließen (vgl. Seite 37).

7.4.6 Darstellung von Vergleichssubstanzen

7.4.6.1 2-Methyl-bicyclo- 4.1.0 -heptan (45)

Analog 7.2.1.7 wird aus 3-Methylcyclohexen und Methylenjodid nach Simmons-Smith das 2-Methyl-bicyclo-[4.1.0]-heptan dargestellt. Bei der Reaktion ist der Umsatz recht gering, das Produkt wird vom Ausgangsmaterial durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.
NMR: Ein breites, kompliziertes Multiplett von $\tau = 8{,}2$ bis $\tau = 9{,}7$ ppm (Lösung in CCl_4)

Analyse: C_8H_{14}	Ber.: 87,19 % C	Gef.:	86,99 % C
Molgewicht	12,81 % H		13,06 % H

7.4.6.2 Tricyclo-[4.1.0.$0^{2.4}$]-octan [131] (46) bzw. (47)

Auch diese Substanz wurde durch Cyclopropanierung nach Simmons-Smith, analog 7.2.1.7, hergestellt, und zwar aus 1.3-Cyclohexadien. Dabei entsteht neben dem Δ^2-Norcaren das cis- und das trans-Tricyclo-[4.1.0.$0^{2.4}$]-octan (47) bzw. (46), und zwar das trans-Isomere im Überschuß. Da die Substanzen bereits beschrieben sind, werden sie nicht isoliert, sondern für den gaschromatographischen Vergleich der Destillationsschnitt von 135 - 150 °C, der neben wenig Ausgangsmaterial und etwas Δ^2-Norcaren die cis- und trans-Tricyclooctane enthält, verwendet.

7.5 Zur Gaschromatographie

Für die analytische Gaschromatographie wurde das Gerät "Fraktometer F6" (Perkin-Elmer) mit Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisationsdetektor benutzt. Es wurde unter den folgenden Bedingungen gearbeitet:

a.) Säule: 15 % Tetramethylenglykoldimethyläther auf Chromosorb W, 60 - 100 mesh, mit 20 % Periston, Länge 4 m (TGL I); Termostat 70 °C; Gas: Wasserstoff, 1,2 atü, 75 ml/min. Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

b.) Säule: Mit Polypropenylglykol beschickte Kapillarsäule aus Stahl, 50 m Länge, ϕ_i 0,25 mm (1G3); Thermostat 70 °C bzw. 80 °C; Gas: Stickstoff, 1,25 atü, 150 ml/min. Flammenionisationsdetektor.

c.) Säule: Mit Squalan beschickte Kapillarsäure aus Stahl, 50 m Länge, ϕ_i 0,25 mm (1G2); Thermostat 80 °C; Gas: Stickstoff, 1,5 atü, 140 ml/min. Flammenionisationsdetektor.

Unter diesen Bedingungen wurden fast alle analytischen Untersuchungen durchgeführt. Die quantitativen Auswertungen zu Abschnitt 7.2.2.2 wurden an Gaschromatogrammen vorgenommen, die nach a.) aufgenommen worden waren. Dabei würden die relativen Ausbeuten aus den Verhältnissen der Peakflächen (=Halbwertsbreite mal Höhe) berechnet. Bei dieser Methode werden die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der Substanzen nicht berücksichtigt, jedoch dürften die Unterschiede, da es sich um isomere Kohlenwasserstoffe handelt, zu vernachlässigen sein. Retentionszeiten vgl. Abb. 1 und 2.

Unter den Bedingungen b.) wurden, wegen der besseren Trennleistung der Säule, alle Vergleichssubstanzen mit dem Reaktionsgemisch verglichen. Eine Übersicht über die hierbei gemessenen Retentionszeiten geben die Tabellen VI und VII.

Tabelle VI

Retentionszeiten der C_7-Kohlenwasserstoffe aus Abschnitt 7.2.2, bezogen auf die Retentionszeit von Methylencyclohexen-3 gleich 1,00; Bedingungen b.); Temperatur 70 °C.

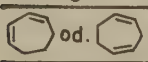
Verbindung	Relative Retentionszeit		
	im Reaktionsgemisch	im hydrierten Reaktionsgemisch	als Vergleichssubstanz
		0,765	0,765
			0,825
od.		0,87	0,87
			0,88
		0,96	0,96
			0,97
			0,985
	1,00		
	1,03		
			1,06
		1,07	1,07
	1,16		1,16
	1,21		1,21
 od.			1,22
			1,25

Tabelle VII

Retentionszeiten der C_8-Kohlenwasserstoffe aus Abschnitt 7.4.5, bezogen auf die Retentionszeit von o-Xylol gleich 1,00; Bedingungen b.); Säulentemperatur 80 °C.

Verbindung	Relative Retentionszeit im Reaktionsgemisch	im hydrierten Reaktionsgemisch	als Vergleichssubstanz
		0,41 o,47	0,41 0,47
U		0,50	
A	0,55		
		0,58	0,58
			0,60
B	0,62		
xx		0,79	0,79
C	0,80		
x	0,85		0,85
		0,89	0,89
D	0,90		
(E)	1,00	1,00	1,00
			1,12

U = unbekannte Substanz im hydrierten Gemisch

A - E = Substanzen aus dem Reaktionsgemisch, bis auf E (= o-Xylol) unbekannt

x = als Standard zugesetzt

xx = Hydrierungsprodukt des Standards

} beide im Gemisch nicht vorhanden

Unter den Bedingungen c.) wurden die Zuordnungen der Vergleichssubstanzen aus Tabelle VII überprüft, die Substanzen lassen sich eindeutig zuordnen. Damit dürfte die Identifizierung der Hydrierungsprodukte gesichert sein. Auf die Darstellung der Retentionszeiten unter diesen Bedingungen wird verzichtet.

Die quantitativen Auswertungen zu Abschnitt 7.4.5 werden unter den Bedingungen b.) vorgenommen. Auch hier werden die Peakflächen aus Halbwertsbreite mal Höhe errechnet, auch hier wird das möglicherweise unterschiedliche Verhalten der Stoffe im Detektor nicht berücksichtigt, allerdings dürfte es auch hier zu vernachlässigen sein. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde den Proben als Standard Cyclooctan zugesetzt, nachdem feststand, daß weder Cycloocten noch Cyclooctan (in den hydrierten Gemischen) vorhanden ist.

d.) Die Reinheitsprüfung von 3-Cyclohexencarbaldehyd, Hydroxymethylcyclohexen-3 und aller Alkylchloride wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen: Säule 15 % Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 545, 60 - 100 mesh, Länge 2 m (K); Thermostat 150 °C; Gas: Wasserstoff, 1,0 atü, 110 ml/min. Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Alle anderen Reinheitsprüfungen erfolgten unter den Bedingungen a.).

Die präparative Abtrennung der Kohlenwasserstoffe wurde mit den folgenden Geräten und unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

e.) Größere Mengen (10 - 50 ml Gemisch) wurden auf einem vom Chemischen Institut Marburg selbst erstellten Gerät getrennt.
Bedingungen: Säule: 15 % Polyäthylenglykol 20 000 auf Kieselgur, Länge 2 m, $\emptyset_i$ 2 cm; Thermostat 60 °C; Gas: Helium, 0,40 atü, 10,0 Skt Durchfluß; Wärmeleitfähigkeitsdetektor 160 mA.

f.) Kleinere Mengen (weniger als 1 ml) wurden auf einem "Wilkens Autoprep A90-P3" getrennt. Hier wurde unter den Bedingungen gearbeitet: Säule: 30 % Carbowax 20 M auf Chromosorb P, 60 - 80 mesh, Länge 6 m, $\emptyset_i$ 3/8 inch; Thermostat 65 °C; Gas: Wasserstoff, 190 ml/min.; Wärmeleitfähigkeitsdetektor 200 mA.

8 Literaturverzeichnis

1 Mark Twain
aus "Die Tagebücher von Adam und Eva"

2 W. Kirmse
"Carbene Chemistry", Academic Press, New York 1964

3 J. Hine
"Divalent Carbon", The Ronald Press Co., New York 1964

4 Ph. Miginiac
Bull. Soc. chim. France 1962, 2000

5 E. Chinoporos
Chem. Reviews 63, 235 (1963)

6 W. E. Parham & E. E. Schweizer
Org. Reactions 13, 55 (1963)

7 W. Kirmse
Angew. Chemie 73, 161 (1961)

8 W. Kirmse
Angew. Chemie 77, 1 (1965)

9 G. Köbrich
Angew. Chem. 79, 15 (1967)

10 W. Kirmse
"Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge",
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1969

11 M. Buschhoff
Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1964

12 D. Graßmann
Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1964

13 K. H. Pook
Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1964

14 G. Wächtershäuser
Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1964

15 G. Wächtershäuser
Dissertation, Marburg/Lahn 1965

16 K. H. Pook
Dissertation, Marburg/Lahn 1966

17 W. Haebler
Dissertation, Marburg/Lahn 1967

18 K. Horn
Dissertation, Marburg/Lahn 1967

19 K. Pöhlmann
Dissertation, Marburg/Lahn 1967

20 G. Münscher
Dissertation, Marburg/Lahn 1969

21 W. Kirmse & G. Wächtershäuser
Tetrahedron, 22, 63 (1966)

22 H. A. Staab
"Einführung in die theor. org. Chemie"
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S. 547

23 H. Sachse
Ber. 23, 1363 (1890)

24 H. Sachse
Z. phys. Chemie 10, 205 (1892)

25 O. Hassel
Quart. Reviews 7, 211 (1953)

26 H. A. Staab
a. a. O., S. 549

27 J. B. Hendrickson
J. Am. Chem. Soc. 83, 4537 (1961)

28 G. A. Bottomley & P. R. Jefferics
Austral. J. Chem. 14, 657 (1961)

29 R. A. Bonham & L. S. Bartell
J. Am. Chem. Soc. 81, 3491 (1959)

30 L. S. Bartell
J. Am. Chem. Soc. 81, 3497 (1959)

31 R. D. Lide
J. Chem. Phys. 33, 1514 (1960)

32 R. D. Lide
J. Chem. Phys. 33, 1519 (1960)

33 R. A. Bonham, L. S. Bartell & P. A. Kohl
J. Am. Chem. Soc. 81, 4765 (1959)

34 R. Bucourt & D. Hainaut
Bull. Soc. chim. France 1965, 1366

35 R. Bucourt
Bull. Soc. chim. France 1964, 2080

36 E. L. Corey & R. A. Sneen
J. Am. Chem. Soc. 77, 2505 (1955)

37 R. Bucourt
Bull. Soc. chim. France 1963, 1262

38 L. S. Bartell & R. A. Bonham
J. Chem. Phys. 32, 824 (1960)

39 R. D. Lide & D. Christensen
J. Chem. Phys. 35, 1374 (1961)

40 L. Friedman & H. Shechter
J. Am. Chem. Soc. 81, 5512 (1959)

41 W. Kirmse & W. v. E. Doering
Tetrahedron 11, 266 (1960)

42 L. Friedman & G. J. Berger
J. Am. Chem. Soc. 83, 492, 500 (1961)

43 G. L. Closs
J. Am. Chem. Soc. 84, 809 (1962)

44 E. Schmitz, D. Habisch & A. Stark
Angew. Chem. 75, 723 (1963)

45 W. Kirmse & B. v. Wedel
Ann. 666, 1 (1963)

46 H. G. Richey, Jr. & E. A. Hill
J. Org. Chem. 29, 421 (1964)

47 L. Friedman & H. Shechter
J. Am. Chem. Soc. 82, 1002 (1960)

48 J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless & L. Friedman
J. Am. Chem. Soc. 87, 659 (1965)

49 W. Kirmse & K. H. Pook
Angew. Chem. 78, 603 (1966)

50 W. R. Bamford & T. S. Stevens
J. Chem. Soc. 1952, 4735

51 W. Kirmse, H. J. Schladetsch & H. W. Bücking
Chem. Ber. 99, 2579 (1966)

52 H. Babad, W. Flemon & J. B. Wood III
J. Org. Chem. 32, 2871 (1967)

53 M. Rey, R. Begrich, W. Kirmse & A. S. Dreiding
Helv. Chim. Acta 51, 1001 (1968)

54 P. S. Skell & A. P. Krapchko
J. Am. Chem. Soc. 83, 754 (1961)

55 W. Kirmse & G. Wächtershäuser
Tetrahedron 22, 73 (1966)

56 W. Kirmse & K. Pöhlmann
Chem. Ber. 100, 3565 (1967)

57 W. R. Roth & B. Peltzer
Angew. Chem. 76, 378 (1964)

58 W. R. Roth & B. Peltzer
Ann. 685, 56 (1965)

59 C. C. Lenzoff
Can. J. Chem. 46, 1152 (1968)

60 H. Beyer
Lehrbuch der organischen Chemie
S. Hirzel Verlag, Leipzig, ^{14}1967, S. 233 f.

61 E. S. Gould
Mechanismus und Struktur in der org. Chemie
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, ^{2}1964, S. 433 f, 462

62 H. Beyer
a. a. O., S. 270

63 E. S. Gould
a. a. O., S. 240 ff

64 O. Diels & K. Alder
Ann. 460, 113 (1928)

65 A. C. Cope & E. C. Herrick
Org. Syntheses 30, 93 (1950)

66 G. E. Ficken & R. P. Linstead
J. Chem. Soc. 1952, 4846

67 L. M. Rice, M. Rubin, J. Scholler & E. E. Reid
J. Org. Chem. 16, 501 (1951)

68 L. F. Fieser & M. Fieser
Lehrbuch der organischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, ^{4}1960, S. 533

69 H. Hennecka & P. Kurtz
in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie
G. Thieme Verlag, Stuttgart, ^{4}1954, Bd. VIII, S. 655

70 R. A. Boissonnas
Helv. Chim. Acta 34, 874 (1951)

71 H. Plieninger & K. Schneider
Chem. Ber. 92, 1594 (1959)

72 J. E. Ladbury & E. E. Turner
J. Chem. Soc. 1954, 3885

73 V. Parrini
Gazz. chim. ital. 87, 1147 (1957)
C. A. 52, 10001 (1958)

74 K. Alder & H. A. Dortmann
Chem. Ber. 87, 1492 (1954)

75 L. Horner & A. Gross
Ann. 591, 117 (1955)

76 A. K. Bose, J. F. Kistner & L. Farber
J. Org. Chem. 27, 2929 (1962)

77 E. Lieber, F. S. Chao & L. N. R. Rao
J. Org. Chem. 22, 238 (1957)

78 J. H. Boyer
J. Am. Chem. Soc. 73, 5865 (1951)

79 V. G. Yashunskii, A. P. Terent'ev & Ya. G. Nekhin
Zhur. Obshchei Khin. 26, 723 (1956)
C. A. 50, 14587 f (1956)

80 K. Ziegler, G. Schenk, E. W. Krockow, A. Siebert,
A. Wenz & H. Weber
Ann. 551, 1 (1942)

81 Th. Lieser & G. Beck
Chem. Ber. 83, 137 (1950)

82 J. L. Boivin & P. A. Boivin
Can. J. Chem. 29, 478 (1951)

83 H. Schütte
Dissertation Marburg/Lahn 1966

84 Organikum
VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin ^{3}1964 S. 516

85 R. L. Shriner, R. C. Fuson & D. Y. Curtin
"The Systematic Identification of Organic Compoumds"
J. Wiley & Sons, New York ^{5}1964, S. 260

86 W. W. Hartmann & M. R. Brethen
Organic Syntheses, Coll. Vol. II,
J. Wiley & Sons, New York ^{6}1950, S. 278

87 E. H. White
J. Am. Chem. Soc. 77, 6008 (1955)

88 G. G. Overberger & J. P. Anselme
J. Org. Chem. 28, 592 (1963)

89 W. Kirmse & K. Horn
Chem. Ber. 100, 2698 (1967)

90 H. Lettre & U. Brose
Naturwissenschaften 36, 57 (1949)

91 B. Brinkmann
Dissertation Marburg/Lahn 1969

92 J. E. Ladbury & E. E. Turner
J. Chem. Soc. 1954, 3885

93 R. L. Augustine
"Catalytic Hydrogenation"
M. Dekker Inc., New York 1965, S. 134

94 J. A. D'yakonov & V. F. Myznikova
Sbornik Statei Obshche Khim. Akad. Nauk SSSR 1, 489 (1953
C. A. 49, 883 (1955)

95 K. Freudenberg & K. Blümel
Ann. 440, 51 (1924)

96 Organikum
a. a. O., S. 227 f.

97 Organikum
a. a. O., S. 207

98 F. Arndt
Chem. Ber. 73, 606 (1940)

99 F. Arndt
Angew. Chem. 43, 444 (1930)

100 W. R. Roth
Ann. 671, 21 (1964)

101 M. Kapps
Diplomarbeit Marburg/Lahn 1965, S. 36, 39

102 H. E. Simmons, E. P. Blanchard & R. D. Smith
J. Am. Chem. Soc. 86, 1354 (1964)

103 H. E. Simmons & R. D. Smith
J. Am. Chem. Soc. 81, 4256 (1959)

104 E. LeGoff
J. Org. Chem. 29, 2048 (1964)

105 R. Adams, V. Voorhees & R. L. Shriner
Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 1932, S. 452

106 W. v. E. Doering & W. R. Roth
Tetrahedron 19, 715 (1963)

107 J. L. Kice
J. Am. Chem. Soc. 80, 348 (1958)

108 C. Weygand & C. Hilgetag
"Organisch-chemische Experimentierkunst"
Verlag J. A. Barth, Leipzig ^{3}1964, S. 310

109 C. F. Koelsch & S. M. Elvain
J. Am. Chem. Soc. 52, 1164, 1166 (1930)

110 Organikum
a. a. O., S. 461

111 J. Edelson, C. G. Skinner, J. M. Ravel & W. Shive
Arch. Biochem. Biophys. 80, 416 (1959)
C. A. 53, 14014h (1959)

112 W. v. E. Doering & W. R. Roth
Tetrahedron 19, 729 (1963)

113 A. A. Morton, J. B. Davison & H. A. Newey
J. Am. Chem. Soc. 64, 2242 (1942)

114 C. Weygand & C. Hilgetag
a. a. O., S. 747

115 H. J. Schladetsch
Diplomarbeit, Mainz 1962, S. 27

116 A. C. Cope & E. C. Herrick
Org. Syntheses, 30, 93 (1950)

117 L. M. Rice, M. Rubin, J. Scholler & E. E. Reid
J. Org. Chem. 16, 501 (1951)

118 H. Plieninger & K. Schneider
Chem. Ber. 92, 1594 (1959)

119 Organikum
a. a. O., S. 527

120 R. A. Boissonnas
Helv. Chim. Acta 34, 874 (1951)

121 R. E. Buckles
Chem. Reviews 57, 641 (1957)

122 E. L. Eliel & C. Pillar
J. Am. Chem. Soc. 77, 3600 (1955)

123 K. Grychtol
Dissertation, Marburg/Lahn 1968, S. 32

124 C. S. Marvel & V. C. Sekera
Org. Syntheses, 20, 50 (1940)

125 P. A. Smith
Org. Reactions 3, 382 (1946)

126 L. M. Rice & C. H. Grogan
J. Org. Chem. 20, 1687 (1955)

127 H. Christol, A. Donche & F. Plénat
Bull. Soc. chim. France 1966, 1315

128 D. C. Ayres & R. A. Raphael
J. Chem. Soc. 1958, 1788

129 K. Alder, M. Schumacher & O. Wolf
Ann. 570, 244 (1950)

130 Organikum
a. a. O., S. 367 ff.

131 G. Wittig & F. Wingler
Chem. Ber. 97, 2146 (1964)

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1966 bis Juli 1969 im Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich für die stets gewährte wissenschaftliche Beratung und Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung einer Stelle als wissenschaftliche Hilfskraft.

Lebenslauf :

Am 17.9.1940 wurde ich als Sohn von Gerhard und Ilse Begrich in Idstein im Taunus geboren.
Von Herbst 1946 bis November 1953 besuchte ich die Volks- und Mittelschule und das Gymnasium in Idstein, danach bis zur Reifeprüfung im März 1960 das Gymnasium in Wald Michelbach im Odenwald.
Seit dem Sommersemester 1960 studiere ich an der Philipps-Universität Marburg Chemie. Das Vorexamen legte ich am 23.7.1963, den mündlichen Teil des Hauptexamens am 3.3.1966 ab. Von April 1966 bis April 1967 fertigte ich meine Diplomarbeit "Reaktionen des 3-Cyclohexenylcarbens" unter der Anleitung von Prof. Dr. W. Kirmse an.
Seit dem 1.9.1967 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Balli, Brehler, Claussen, Dimroth, Grabowsky, Graul, Hafner, Hünig, Kamke, Kirmse, Kuhn, Mahr, F.H. Müller, Musso, Nöth, Pfeil, Rausch, Schäfer, W. Schmid, Schmidbaur, M. Schmidt, Schultheiß, Schweig, Walcher, Winkler, Witt, Zedlitz.